BEITRÄGE ZUR CHEMIE DIPHENYLPHOSPHINSUBSTITUIERTER URACILE UND PHOSPHORORGANISCHER KÄFIGVERBINDUNGEN MIT NORTRICYCLAN-, NORADAMANTAN- UND ADAMANTAN-STRUKTUREN

von

ALFONS A. M. DEMUTH

aus

BAMBERG

Diss
Erlangen

1986 № 318

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0020

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DIPHENYLPHOSPHINSUBSTITUIERTER URACILE UND PHOSPHORORGANISCHER KÄFIGVERBINDUNGEN MIT NORTRICYCLAN-, NORADAMANTAN- UND ADAMANTAN-STRUKTUREN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

ALFONS A. M. DEMUTH

aus

BAMBERG

Als Dissertation genehmigt

von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	2. Juni 1986
Vorsitzender der Promotionskomission:	Prof. Dr. K. Brodersen
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. J. Ellermann
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde im
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Prof. Dr. J. Ellermann danke ich für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen und die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank den Herren Dr. E. Wilhelm, Dr. W. Bauer, Dr. Th. Röder, Dr. M. Moll und Chem. Ing. W. Schätzke für die Messung verschiedener Kernresonanzspektren.

Der Hoechst AG Frankfurt/Main und der Behring-Werke AG Marburg/Lahn danke ich für die Durchführung pharmakologischer Tests.

Meinen Eltern

gewidmet

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
VORWORT		1
ALLGEMEINER TEIL		3
1.	Synthese, Umlagerung und Eigenschaften diphenylphosphin-substituierter Uracile	3
1.1.	Einleitung	3
1.2.	Ergebnisse und Diskussion	4
1.2.1.	Präparative Ergebnisse	4
1.2.2.	Massenspektren	8
1.2.3.	^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren	8
1.2.4.	Schwingungsspektren	10
2.	Das Reaktionsverhalten von 5-Brom-uracil gegenüber Natrium-diphenylphosphid	20
2.1.	Einleitung	20
2.2.	Ergebnisse und Diskussion	20
2.2.1.	Präparative Ergebnisse	20
2.2.2.	Massenspektren	24
2.2.3.	^{1}H-NMR-Spektren	24
2.2.4.	UV-Spektren	25
2.2.5.	Schwingungsspektren	27
3.	Chrom-, Molybdän- und Wolfram-pentacarbonylkomplexe des 5-Diphenylphosphin-uracils	34

Seite

3.1. Einleitung 34

3.2. Ergebnisse und Diskussion 34

3.2.1. Präparative Ergebnisse 34

3.2.2. Massenspektren 35

3.2.3. ^{1}H-, $^{1}H\{^{31}P\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren 35

3.2.4. Schwingungsspektren 37

4. Synthese des 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]-heptans (P_3-Nortricyclans) und dessen Chrom- und Wolfram-pentacarbonylderivate 39

4.1. Einleitung 39

4.2. Ergebnisse und Diskussion 40

4.2.1. Präparative Ergebnisse 40

4.2.2. Massenspektren 42

4.2.3. $^{1}H\{^{31}P\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren 42

4.2.4. Schwingungsspektren 44

4.2.5. Pharmakologische Ergebnisse 50

5. Oxidative Ringerweiterung des P_3-Nortricyclans mit Schwefel und Selen zu Hetero-Noradamantanen und -Adamantanen 51

5.1. Einleitung 51

5.2. Ergebnisse und Diskussion 52

5.2.1. Präparative Ergebnisse 52

5.2.2. Massenspektren 54

5.2.3. $^{1}H\{^{31}P\}$-, ^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren 54

5.2.4. Schwingungsspektren 60

Seite

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen 63

2. Bemerkungen zu den Messungen 63

3. Ausgangsverbindungen 64

4. Beschreibung der Versuche 64

4.1. 5-Brom-1,3-bis(diphenylphosphin)uracil (3) 64

4.2. 5-Brom-1-diphenylphosphin-uracil (4) 65

4.3. 5-Diphenylphosphin-uracil (7a) und 5-Diphenylphosphin-uracil-Ethanol (1/1) (7b) 66

4.4. Effekt von 7a auf klonogene Zellen der L1210-Leukämie 67

4.5. 1,3-Dideutero-5-diphenylphosphin-uracil (7c) 68

4.6. Die Reaktion von 5-Brom-uracil (2) mit Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak - Natrium-5-brom-uracilat-Hydrat (1/1) (9b) und Natrium-5-brom-uracilat (9a) 68

4.7. Natrium-5-brom-3-deutero-uracilat-Deuteriumoxid (1/1) (9c) 70

4.8. 5-Brom-1-diphenylphosphin-uracil (4) 70

4.9. 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonyl-chrom(0) (12a) 71

4.10. 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonyl-molybdän(0)-0,5 Tetrahydrofuran (12b) 72

4.11. 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonyl-wolfram(0) (12c) 73

4.12. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan (13c) 74

4.13. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-pentacarbonyl-chrom(0) (14a) 75

4.14. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-pentacarbonyl-wolfram(0) (14b) 76

4.15. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-bis-[pentacarbonyl-chrom(0)] (15a) 77

Seite

4.16. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-bis-[pentacarbonyl-wolfram(0)] (15b) 78

4.17. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-tris-[pentacarbonyl-chrom(0)] (16a) 79

4.18. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-tris-[pentacarbonyl-wolfram(0)] (16b) 81

4.19. Versuche zur Darstellung von $CH_3C(CH_2P)_3[Mo(CO)_5]_n$ (n = 1 - 3) 82

4.20. 5-Methyl-2,8-dithia-1,3,7-triphosphatricyclo[3.3.1.$0^{3,7}$]-nonan-1-sulfid (17a) 82

4.21. 5-Methyl-2,8-diselena-1,3,7-triphosphatricyclo[3.3.1.$0^{3,7}$]-nonan-1-selenid (17b) 83

4.22. 7-Methyl-2,4,9-trithia-1,3,5-triphosphatricyclo-[3.3.1.$1^{3,5}$]decan-1,3-disulfid (18a) 85

4.23. 7-Methyl-2,4,9-triselena-1,3,5-triphosphatricyclo-[3.3.1.1.^{3,5}]decan-1,3-diselenid (18b) 86

4.24. 7-Methyl-2,4,9-trithia-1,3,5-triphosphatricyclo-[3.3.1.$1^{3,5}$]decan-1,3,5-trisulfid (19a) 87

ZUSAMMENFASSUNG 89

LITERATURVERZEICHNIS 97

V O R W O R T

Pyrimidinderivate spielen in der belebten Natur eine große Rolle. Cytosin, Thymin, Uracil und 5-Methylcytosin sind neben den Purinen Adenin und Guanin die Basen der Nukleinsäuren. Synthetisch hergestellte Pyrimidine haben große Bedeutung als Pharmaka und als Wirkstoffe im Pflanzenschutz. So finden die Barbitursäure und ihre Derivate Verwendung als Schlafmittel, Kurznarkotika und Antiepileptika; Thiouracile werden als Thyreostatika genutzt; besonders wichtige Chemotherapeutika sind die Pyrimidin-Sulfonamide [1]. Als antiviral wirksam haben sich 5-(Haloalkyl)-2'-deoxyuridine erwiesen [2].

Eine ganz andere Gruppe mit antiviralen Eigenschaften findet sich bei Adamantanderivaten [3], deren bekanntester Vertreter das Amantadin (1-Adamantanamin) ist. Ein strukturell verwandter Tricyclus liegt in den antiviralen Nortricyclanderivaten vor [4, 5].

Sauerstoff-, schwefel- und arsenhaltige Heteroadamantane zeigten in orientierenden mykologischen Untersuchungen bereits fungistatische Wirksamkeit [6], jedoch steht der Verwendung von Arsenverbindungen eine hohe Toxizität gegenüber. Ein Ersatz des Arsens durch Phosphor könnte diese Nebenwirkungen umgehen.

Vom Standpunkt der Komplexchemie aus sind Pharmaka als Liganden in der Regel ohne größere Bedeutung. Umgekehrt finden auch verhältnismäßig wenige Koordinationsverbindungen Einsatz als Arzneimittel [7]. Hier steht dem Komplexchemiker noch ein großes Gebiet interdisziplinärer Forschung offen. Um einzelne Verbindungen komplexchemisch attraktiver zu machen, kann z. B. versucht werden, Phosphoratome als potentielle Elektronendonatoren in diese Systeme einzuführen. Zur

Schaffung von Ansatzpunkten wurde das Uracilsystem und das Gebiet der Nortricyclan- und Adamantanchemie ausgewählt.

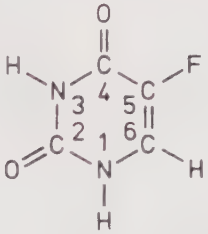
Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war deshalb zum einen die Synthese einer Uracilverbindung, die in C-5-Stellung mit einer Phosphor(III)-gruppe substituiert sein sollte und damit auch gute Donoreigenschaften für die Komplexchemie aufweisen sollte. Zum anderen die eines P_3-Nortricyclans als Ausgangsverbindung für neue Heteroadamantane und als mehrzähniger Ligand für die Komplexchemie.

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Synthese, Umlagerung und Eigenschaften diphenylphosphinsubstituierter Uracile

1.1. Einleitung

Seit bei 5-Fluor-uracil [5-Fluor-2,4(1H,3H)-pyrimidindion] (1) eine Aktivität als Antitumor-Mittel festgestellt werden konnte [8] und sich C-5-substituierte Pyrimidin-nucleoside als chemotherapeutisch wirksam erwiesen, ist das Interesse an C-5-substituierten Uracilderivaten sprunghaft gestiegen [9 - 12].



1

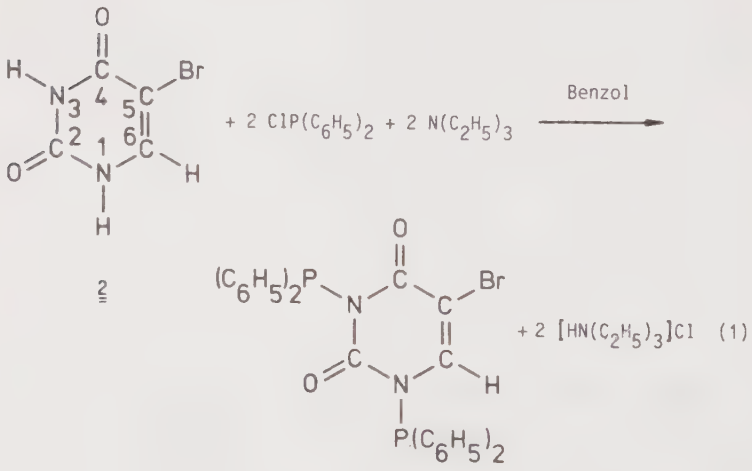
An Metallkomplexen interessierten meist solche Derivate, die die cis-Diamminplatin(II)-Gruppierung enthielten, die schon allein eine hohe Antitumor-Wirksamkeit besitzt [13 - 15]. In diesen Komplexen wirkten insbesondere die im Pearson'schen Sinne "harten" Sauerstoff- und Stickstoffatome des Uracilsystems als Donatoren. Es war deshalb von Interesse, Verbindungen zu synthetisieren, die neben dem Uracil-

system auch eine "weiche" Donorgruppe aufweisen. Die Diphenylphosphingruppe schien aus komplexchemischer Sicht hierfür besonders geeignet [16].

1.2. Ergebnisse und Diskussion

1.2.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man 5-Brom-uracil (2) mit Chlordiphenylphosphin und Triethylamin im Molverhältnis 1 : 2 : 2 in siedendem Benzol um, so erhält man entsprechend Gl. (1) 5-Brom-1,3-bis(diphenylphosphin)uracil (3) in hohen Ausbeuten.

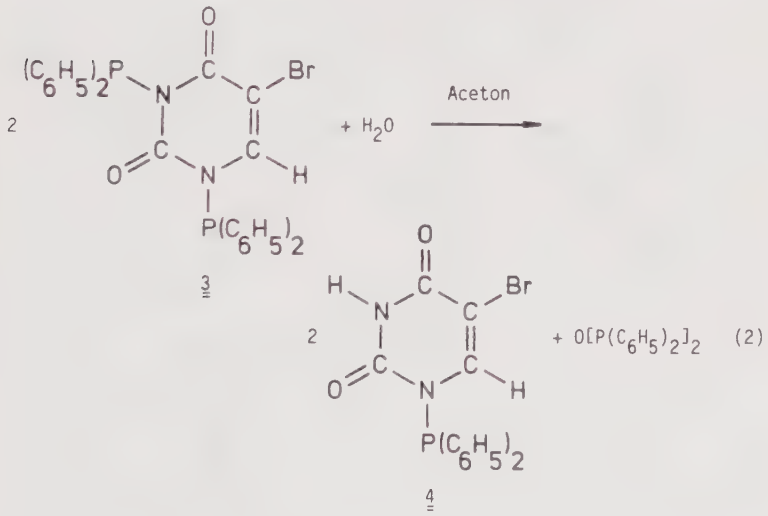


2

3

3 löst sich in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmit-

teln mit Ausnahme der aliphatischen Kohlenwasserstoffe. In stark protischen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkoholen oder bei Gegenwart von Wasser zersetzt sich 3 schnell zu 2, in schwach protischen Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2, langsam zu 5-Brom-1-diphenylphosphinuracil (4). Dieses geht bei längerem Stehen der Lösungen schließlich in das Ausgangsmaterial 2 über. 4 kann aus 3 durch gezielte Hydrolyse mit wasserhaltigem Aceton gemäß Gl. (2) dargestellt werden. Es kristallisiert in schönen langen Nadeln.

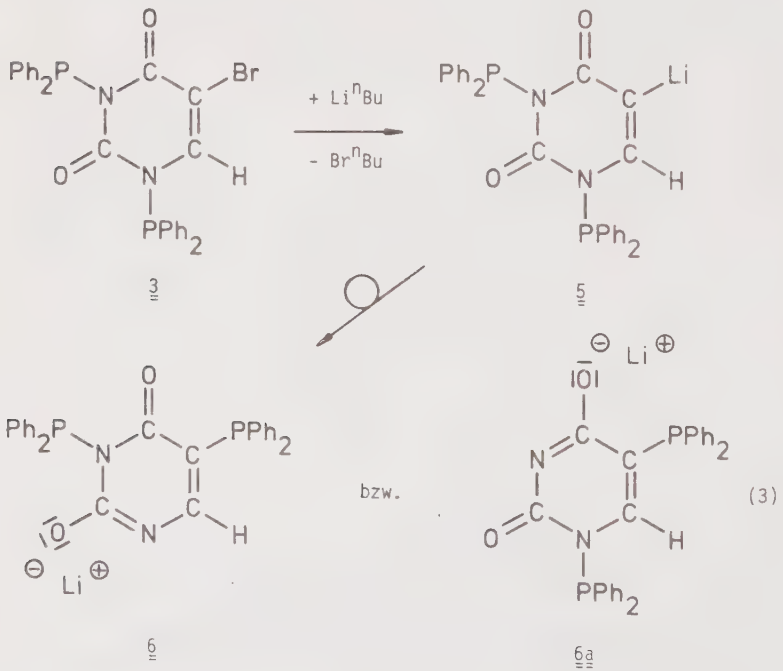


(2)

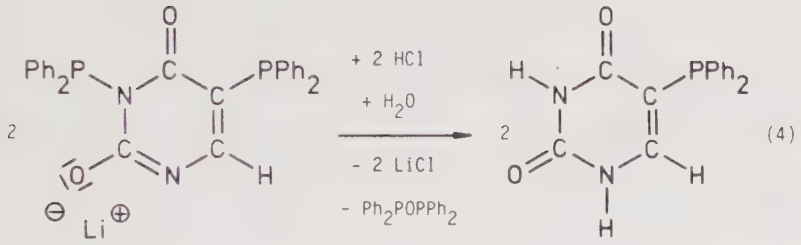
4 ist weiterhin auch entsprechend Gl. (1) zugänglich, wenn die Komponenten im Molverhältnis 1 : 1 : 1 eingesetzt werden. Allerdings sind die Ausbeuten bei dem zuletzt genannten Verfahren gering.

Für die Synthese eines C(5)-substituierten Diphenylphosphin-ura-

cils erwies sich überraschenderweise 3 als besonders geeignet. Dabei kann bereits von dem nach Gl. (1) gewonnenen Rohprodukt 3 ausgegangen werden. Setzt man es in THF bei -78 °C mit n-Butyllithium um, so erfährt das gemäß Gl. (3) entstehende Zwischenprodukt 5 eine Umlagerung zu 6. Letzteres, das auch in der Form 6a vorliegen kann, wird mit n-Pentan aus der Reaktionslösung gefällt. Es ist jedoch nicht direkt in Reinsubstanz erhältlich. Daher ist es günstig, das Rohprodukt 6 sogleich mit verdünnter Salzsäure in das 5-Diphenylphosphin-uracil (5-Diphenylphosphin-2,4-pyrimidindion) (7a) überzuführen [Gl. (4)].

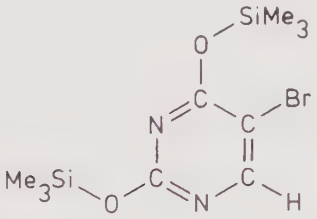


3 5 6 6a (3)



6 7a

Ein ähnliches Reaktions- und Umlagerungsverhalten wie 3 zeigt auch das O(2),O(4)-bis-trimethylsililierte Uracil 8 bei der Umsetzung mit n-Butyllithium [17].



8

7a ist mit 2 verunreinigt, da sich nicht alles Ausgangsmaterial 3 entsprechend Gl. (3) zu 6 umsetzt. Demgemäß wird bei saurer Hydrolyse 3 in 2 übergeführt. Größere Mengen an 2 lassen sich durch Kochen mit Wasser aus dem Reaktionsprodukt herauslösen. Das in Wasser unlösliche Rohprodukt 7a kristallisiert aus Ethanol als farbloses Ethanol-Addukt 7b (7a•C_2H_5OH). Der Ethanolgehalt ergibt sich analytisch, thermogra-

vimetrisch und ^{1}H-NMR-spektrometrisch zu 1 mol. Durch Erhitzen von 7b im Hochvakuum läßt sich das Ethanol entfernen.

Pharmakologische Untersuchungen ergaben für 7a nur eine sehr geringe Antitumorwirkung.

Erhitzen von 7a in DMSO mit D_2O führt zu 1,3-Dideutero-5-diphenylphospin-uracil (7c).

1.2.2. Massenspektren

Die Molekülionen und einige charakteristische Fragmente von 3, 4 und 7a werden im Experimentellen Teil mitgeteilt. 7b gibt zunächst das Ethanol ab und zeigt dann das gleiche Massenspektrum wie 7a. Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit von 3 und 4 findet man in den Massenspektren dieser Verbindungen auch das Molekülion des Hydrolyseprodukts $O[P(C_6H_5)_2]_2$ und dessen Fragmentionen.

1.2.3. ^{1}H- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren

Die Daten der ^{1}H- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von 2, 3, 4 und 7a,b,c sind vergleichend in Tab. 1 zusammengefaßt. Von Uracil und seinen Substitutionsprodukten ist bekannt, daß sie in neutraler Lösung in der Lactamform (2,4-Diketoform) vorliegen [18]. Dementsprechend sind durch Umkristallisation aus D_2O allgemein nur die N-Deuteroderivate zugänglich [19, 20]. Die zwei Tieffeldsignale von 2 können somit N-H-Protonen zugeordnet werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 3, das keine Signale zwischen δ = 11,00 bis 11,50 ppm aufweist, belegt die N(1)- und N(3)-Diphenylphosphinsubstitution. Bemerkenswert erscheint das Auftreten nur eines ^{31}P-NMR-Signals. Bei 4 wird gemäß einer N(1)-Diphenylphosphinsubstitution nur das N(3)-H-Signal beobachtet. Bei

Tab. 1. ^{1}H-NMR- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (δ in ppm, J in Hz, positives Vorzeichen für Tieffeldverschiebung, TMS int. bzw. 85% H_3PO_4 ext., Lösungsmittel jeweils D_6-DMSO) von 5-Brom-uracil (2), 5-Brom-1,3-bis-(diphenylphosphin)uracil (3), 5-Brom-1-diphenylphosphin-uracil (4), 5-Diphenylphosphin-uracil (7a), 5-Diphenylphosphin-uracil-Ethanol (1/1) (7b) und 1,3-Dideutero-5-diphenylphosphin-uracil (7c).

Verb.	$^{31}P\{^{1}H\}$	N(3)-H	N(1)-H	C_6H_5	=C(6)-H	$^{3}J_{PH}$	CH_2	$^{3}J_{HH}$	CH_3	$^{3}J_{HH}$
2		11,40,s,1H	11,13,s,1H		7,83,s,1H					
3	27,6,s			7,56,m	7,84,s[b]					
4	27,5,s	11,35,s,1H		7,50,m,10H	7,78,s[c],1H					
7a	-23,4,s	11,23,s(br),1H	11,01,s(br),1H	7,36,m,10H	6,49,d,1H	3,6				
7b	-23,4,s	11,10,s(br),2H[a]		7,37,m,10H	6,49,d,1H	3,6	3,47,q,2H	7,0	1,07,t,3H	7,0
7c	-23,2,s			7,34,m,10H	6,47,d,1H	3,6				

[a] Das OH-Proton des Ethanols, das an Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel oder zu den Ketogruppen von 7b beteiligt ist, konnte nicht lokalisiert werden.

[b] Das C(6)H-Signal wird integrationsmäßig mit dem C_6H_5-Multiplett erfaßt.

[c] Das C(6)H-Signal des Uracilringes wird integrationsmäßig mit dem C_6H_5-Multiplett zu 11H summiert.

7b fallen die (NH)-Signale bei Raumtemperatur zusammen. Die C(5)-Diphenylphosphinsubstitution wird für 7a - c durch die Dublettaufspaltung (durch ^{31}P) und durch die cis-Kopplungskonstante des C(6)H-Signals bewiesen.

1.2.4. Schwingungsspektren

IR- und insbesondere Raman-Spektren sind zur Beschreibung des festen Zustandes von Uracilderivaten gut geeignet [19 - 22]. Um bei den Schwingungsspektren die Zuordnungen zu erleichtern, wurden Deuterierungen durchgeführt. Außerdem wird auf solche Arbeiten Bezug genommen, in denen Normalkoordinatenanalysen für Uracilderivate beschrieben sind [19 - 21]. Zum Vergleich werden die Schwingungsbanden des Ausgangsmaterials 2 mit in die Tabelle 2 aufgenommen. Bei 3, 4 (Tab. 2) und 7a,b,c (Tab. 3) wird auf die Wiedergabe der Schwingungen der $P(C_6H_5)_2$-Gruppen [23 - 25] meist verzichtet. Von 3 konnte wegen seiner extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit kein einwandfreies Raman-Festkörperspektrum erhalten werden. Auch auf die Wiedergabe der D_6-DMSO-Lösungsspektren von 3 und 4, die nicht frei von Hydrolyseprodukten waren (Hygroskopizität von D_6-DMSO), wurde verzichtet. Die Schwingungen der NH-Gruppen lassen sich durch Spektrenvergleich mit dem N-deuterierten 7c oder mit dem N-Disubstitutionsprodukt 3 eindeutig zuordnen. Da sich 4 aufgrund des ^1H-NMR-Spektrums als N(1)-Substitutionsprodukt erweist, sind die im Vergleich zu 3 neu auftretenden Banden bei 3160, 2825 und 1413 cm^{-1} den Valenz- und Deformationsschwingungen der N(3)H-Gruppe zuzuordnen. Langwellige Lage und Kontur der NH-Valenzschwingungsbanden beweisen, daß die Substitutionsprodukte 2, 4 und 7a,b,c über Wasserstoffbrücken assoziiert sind. Aus dem

Tab. 2. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1})[a] von 5-Brom-uracil (2), 5-Brom-1,3-bis(diphenylphosphin)uracil (3) und 5-Brom-1-diphenylphosphin-uracil (4).

Zuordnung	2 IR		Raman	3 IR	4 IR	Raman
ν[N(1)H•••OC]	3210 m-st					
ν[N(3)H•••OC]	3160 m-st				3160 s-m	
ν(CH) Ph und				3060 s-m, Sch	3075 Sch	3074 s
ν(CH) Ur	3055 st	br	3054 s	3045 s-m	3050 m	3054 s-m
	3025 Sch					
2 x δ(NH) sowie	2940 Sch					
ν[N(1)H•••OC] und	2900 st					
ν[N(3)H•••OC]	2805 s-m				2825 s-m	
δ[N(1)H•••OC] und	1775 m, Sch					
ν[C(2)=O] und	1700 sst		1700 s	1706 st, sf	1695 st	
ν[C(4)=O] und	1670 sst	br	1675 m	1665 sst, sf	1675 sst	

Fortsetzung von Tab. 2

Zuordnung	2 IR	Raman	3 IR	4 IR	Raman
ν(C=C)	1620 m-st	1620 s-m	1610 m-st, sf	1604 m	
ν(Ring) Ur und	1550 Sch				
δ[N(1)H•••OC]	1490 Sch	1497 s, br			
δ[N(3)H•••OC]	1439 m-st	1407 s-m		1413 m	
	1416 m				
δ(CH) Ur	1340 s-m	1341 st	1370 st	1330 s-m	1333 m
ν(P-N) sens.			1310 st		
			1231 sst	1262 st	
δ[N(1)H•••OC]	1242 m	1242 s			
	1227 m-st	1228 s			
ν(Ring) Ur	1177 s	1182 s	1176 m	1189 s	1194 m
δ[N(1)H•••OC]	1160 s	1163 s			

Fortsetzung von Tab. 2

Zuordnung	2 IR	Raman	3 IR	4 IR	Raman
ν(Ring) Ur	1058 s-m	1053 ss	1040 m	1063 m	
	1001 s-m		1014 s	1009 m	
ν(Ring) Ur	941 s-m	945 s	942 s	942 s	
γ(NH•••OC)	863 m	851 s		847 s-m, br	
	815 Sch	845 s			
ν,δ(Ring) Ur	775 m	785 st	780 s-m	770 s-m	778 m
	751 s	747 s	760 m	751 Sch	752 s
γ(CH) Ph			739 st	741 Sch	
ν,δ(Ring) Ur	739 s-m		unter 739-Bd.	738 m	
ν(C-Br)	640 st	634 s	660 m	640 s	649 s-m

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, sf = scharf. [a] IR: Substanz fest in KBr; Raman: reine Festsubstanz.

Tab. 3. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1})[a] von 5-Diphenylphosphin-uracil (7a), 5-Diphenylphosphin-uracil-Ethanol (1/1) (7b) und 1,3-Dideutero-5-diphenylphosphin-uracil (7c).

Zuordnung	7a IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	7b IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	7c IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest
ν(OH•••O)				3460 m-st					
ν(OH•••OSMe$_2$)					3380 m				
ν[N(1)H•••O]	3215 m-st	3210 s		3205 m	3220 s				
ν[N(3)H•••O]	3155 m-st	3140 Sch		3070 st	3140 Sch				
ν(CH) Ph	3090 s-m	3070 m-st	3058 s	br	3065 m br	3049 s	3090 s	3075 s-m	3059 m
und	3050 st	3050 m-st br	3045 s	3050 Sch	3050 m	3042 s	3050 s-m	3050 s-m[d]	3047 m
ν(CH) Ur	3020 Sch br	3010 m		3020 Sch	3010 s-m		3010 s	3010 s-m	3015 Sch
ν[N(1)H•••O]	2950 Sch	2950 m		2960 st[b]	2970 m				
ν[N(3)H•••O] und	2910 s, Sch	2890 m		2900 st[b]	2890 m				
2 x δ[N(3)H•••O]	2830 s-m	2810 m		2795 s-m	2805 m				
Kombinationston		2720 s			2720 s				
ν(ND•••O)							2450 m	2460 ss[d]	
							2380 s-m	2390 s-m[d]	
							2290 m	2260 m-st[d]	
							2260 m-st	2215 m-st[d]	
2 x δ(ND•••O)							1855 s, br		
δ[N(1)H•••O]	1765 m, Sch	1765 m		1775 m	1765 m				

Fortsetzung von Tab. 3

Zuordnung	7a IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	7b IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	7c IR KBr	D_6 DMSO	Raman fest
ν[C(2)=O]	1710 sst	1707 sst		1710 sst	1707 st		1690 sst	1705 sst	1685 s
und								1670 Sch	1666 s-m
ν[C(4)=O]	1657 sst	1670 st	1666 s	1655 sst	1667 st		1620 sst	1650 st	1640 s
und									1608 m
ν(C=C) Ur	1610 m-st	1613 m-st	1610 s-m	1613 st	1610 m-st		1595 st	1610 m-st	1588 s-m
und									1572 s
ν(Ring) Ur	1515 ss		1485 s	1502 s-m			1510 s		1525 s, br
ν(CC) Ph	1432 st	1435 m		1431 st	1435 m		1438 st	1435 m	1430 s
δ[N(3)H···O]	1420 m, Sch	1417 m-st		1420 m-st	1407 m-st	1404 s			
δ[N(1)D···O]									1352 s-m
δ(CH) Ur	1330 m	1327 m	1337 m	1337 m	1325 m	1328 s-m	1320 m-st	1325 s-m	1332 m
δ[N(1)H···O]	1219 m-st	1217 m-st		1225 m-st	1215 m-st				
ν(Ring) Ur	1165 m	1180 s	1180 s, br	1182 s-m	1180 s		1160 ss	1180 s-m	1185 s
δ[N(1)H···O]	1155 m	1155 s		1156 s	1155 s				
δ[N(3)D···O]							1140 s-m	1140 s-m	1146 s
ν(Ring) Ur	1062 s	LM-Bdn.		1069 m	LM-Bdn.		1060 s	LM-Bdn.	1065 ss
ν(-C-O-) EtOH				1047 m-st					
δ(ND···O)							1035 s-m		1030 s-m

Fortsetzung von Tab. 3

Zuordnung	7a IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	7b IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	7c IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest
							955 s-m		
							940 s-m		
ν(Ring) Ur	930 s			920 s			930 s		
γ(OH) EtOH				880 s-m					
δ(ND•••O)							870 s-m, sf		
γ(NH•••O)	868 m, br			845 m, br					
ν,δ(Ring) Ur	775 Sch		787 m	780 s-m		789 s-m	775 m-st[c]		781 s-m
	765 Sch			769 m-st			750 m-st[c]		
γ(CH) Ph	745 Sch			739 st			735 m-st		
ν,δ(Ring) Ur	739 st								
ν(PC)	656 s-m		648 s	659 s-m		650 s	680 m-st		688 s

Abkürzungen wie in Tab. 2. [a] IR: Substanz fest in KBr; Raman: reine Festsubstanz. [b] überlagert mit intensiven CH_3- und CH_2-Valenzschwingungen des Ethanols; [c] deutliche Intensitätssteigerung deutet auf Kopplung mit δ[N(1)D•••O] hin; [d] aus DMSO-Lösungsspektrum entnommen, da D_6-DMSO-Lösungsspektrum an dieser Stelle Absorptionen zeigt.

Auftreten von zwei klar abgegrenzten NH-Valenzschwingungsbanden kann für 4 eine dimere Struktur (Abb. 1) angenommen werden. Die beiden

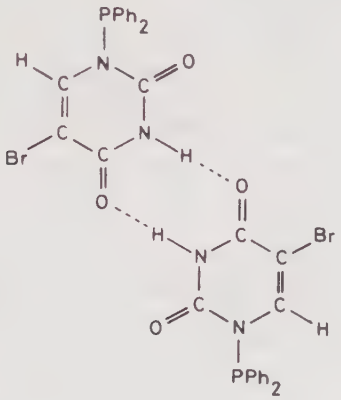
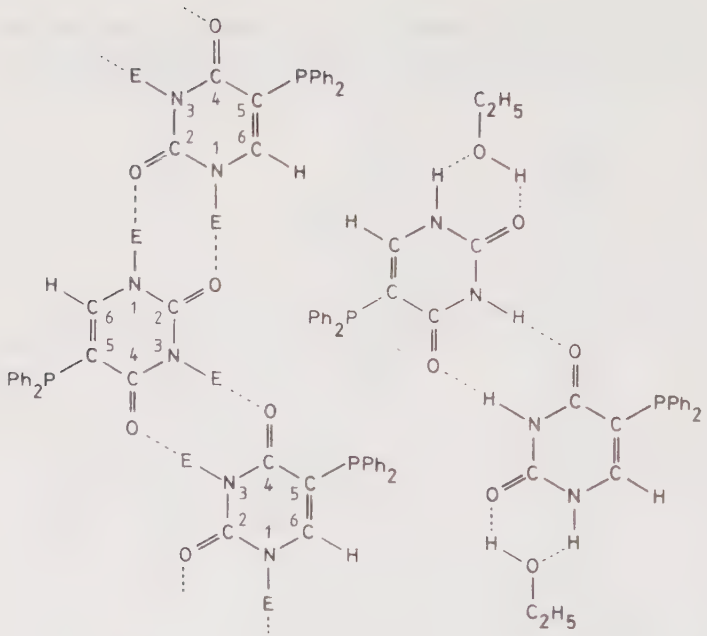


Abb. 1. Strukturvorschlag für 4 im Festzustand.

Banden bei 3160 und 2825 cm^{-1} sind demgemäß als Takt- und Gegentaktschwingung anzusprechen. Die Schwingungsspektren von 7a,b zeigen große Ähnlichkeit mit denen von 2 und des durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten Uracils [26]. Es ist daher anzunehmen, daß 7a,b im Festzustand in analoger Weise wie Uracil über Wasserstoffbrückenbindungen zweidimensional assoziiert sind (Abb. 2). Aus dem Auftreten einer breiten OH-Valenzschwingungsbande bei 3460 cm^{-1} folgt für 7b, daß auch das Solvat-Ethanol in H-Brückenbindungen gebunden ist. Da weiterhin, wie bei 7a, vier NH-Valenzschwingungsbanden (jeweils 2 Takt- und 2 Gegentaktschwingungen) beobachtet werden, wird eine dimere Struktur (Abb. 2) vorgeschlagen.



7a (E = H), 7c (E = D) 7b

Abb. 2. Strukturvorschläge für 7a,b,c im Festzustand.

Die Zuordnung der Banden zu den Deformationsschwingungen der N(1)H- und N(3)H-Gruppen erfolgt für 7a,b sowohl durch Spektrenvergleich mit 3, 4 und 7c, als auch auf Grund von Literaturdaten [19 - 21]. Die N(1)H-Gruppe [21] trägt überraschenderweise zu drei Banden bei ca. 1765, 1220 und 1155 cm^{-1} bei, während die N(3)H-Gruppe im wesentlichen nur eine Deformationsbande um 1410 cm^{-1} verursacht. 3, das keine NH-Gruppen enthält, zeigt bemerkenswerterweise ein IR-Spektrum

mit sehr scharfen Banden. Die IR-Spektren der in D_6-DMSO gelösten 7a - c stimmen weitestgehend mit den jeweiligen Festkörperspektren überein. Daraus folgt, daß die Vielzahl der ν(NH)-Banden nicht durch Kristalleffekte verursacht werden. Vielmehr ist anzunehmen, daß 7a - c in Lösung über NH-Brücken zu Dimeren assoziiert sind. Die Lösungsstrukturen dürften der von 7b (Abb. 2) entsprechen, mit dem Unterschied, daß die Position des Ethanols von D_6-DMSO eingenommen wird. Tatsächlich wird das Ethanol beim Lösen von 7b in D_6-DMSO verdrängt und es entsteht, wie an der Bande bei 3380 cm^{-1} (Tab. 3) erkenntlich, $Me_2SO\cdots HOC_2H_5$. Die Ursache für das Auftreten von drei ν(NH)-Banden zwischen 2800 und 2970 cm^{-1} bei 7a,b wird einer Fermi-Resonanz [20] zwischen einer ν(NH)-Valenzschwingung und dem 1. Oberton der δ[N(3)H···O]-Schwingung bei 1420 cm^{-1} zugeordnet. Damit verbunden ist eine Intensitätsangleichung zwischen Oberton- und Valenzschwingungsbande [27].

2. Das Reaktionsverhalten von 5-Brom-uracil gegenüber Natriumdiphenylphosphid

2.1. Einleitung

Im 1. Kapitel wurde über die Umsetzung von 5-Brom-uracil (2) mit Chlordiphenylphosphin zu 5-Brom-1-diphenylphosphin-uracil (4) bzw. 5-Brom-1,3-bis(diphenylphosphin)uracil (3) und über eine kombinierte Umlagerungs-, Eliminierungs- und Hydrolysereaktion von 3 zu 5-Diphenylphosphin-uracil (7a) berichtet [16]. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, ob 7a nicht einfacher nach der Methode von Hewertson und Watson [28] durch direkte Umsetzung von 2 mit Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak zugänglich ist [29].

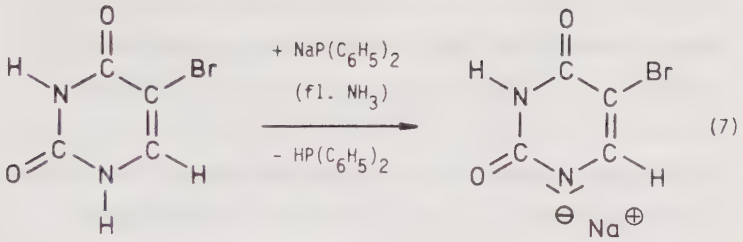
2.2. Ergebnisse und Diskussion

2.2.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man das entsprechend Gl. (5) zugängliche Natriumdiphenylphosphid, nach Neutralisation des Natriumamids mit Ammoniumbromid [Gl. (6)], mit 2 um, so erhält man überraschenderweise nicht NaBr und das erwartete 7a, sondern vielmehr gemäß Gl. (7) Natrium-5-brom-uracilat (9a).

$$P(C_6H_5)_3 + 2\,Na + NH_3 \xrightarrow{\text{fl. } NH_3} NaP(C_6H_5)_2 + NaNH_2 + C_6H_6 \quad (5)$$

$$NaNH_2 + NH_4Br \xrightarrow{\text{fl. } NH_3} NaBr + 2\,NH_3 \quad (6)$$



(7)

2 9a

Führt man die Reaktion (7), um alle stickstoffgebundenen Wasserstoffe und auch das Brom abzuspalten, im Molverhältnis 2 : $NaP(C_6H_5)_2$ = 1 : 3 durch, so wird nach Abdampfen des Ammoniaks wiederum nur 9a, Diphenylphosphin und unumgesetztes Natriumdiphenylphosphid isoliert. Da 9a jeweils mit Diphenylphosphin und NaBr [aus Reaktion (6)] verunreinigt ist, wird es zuerst mit Diethylether gewaschen und anschliessend mit kaltem Wasser extrahiert. Dabei geht 9a in das Monohydrat 9b über. Behandelt man 9a in analoger Weise mit Deuteriumoxid, so wird gleichzeitig das restliche NH-Proton in 9a ausgetauscht und man erhält Natrium-5-brom-3-deutero-uracilat-Deuteriumoxid (1/1) (9c).

Wasserfreies und dennoch analysenreines 9a erhält man durch Umsetzung von 2 mit dem gemäß Gl. (5) dargestellten Gemisch aus Natriumdiphenylphosphid und Natriumamid [Gl. (8)].

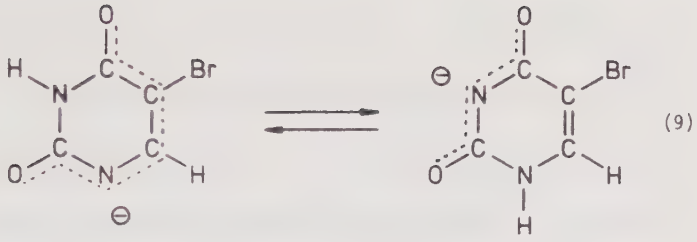
$$2\ \mathbf{2} + NaNH_2 + NaP(C_6H_5)_2 \xrightarrow{\text{fl. } NH_3} 2\ \mathbf{9a} + NH_3 + HP(C_6H_5)_2 \quad (8)$$

9a ist dann zur Abtrennung des Diphenylphosphins lediglich mit Diethylether zu waschen. Diese Methode zur Darstellung von wasserfrei-

em 9a ist für die präparative Chemie mit dieser Substanz in nichtwäßrigen Lösungsmitteln sehr wichtig, da das wasserhaltige 9b durch Trocknen im Hochvakuum nicht vollständig entwässert werden kann. Man erhält immer ein Produkt, das noch Spuren Kristallwasser enthält und dementsprechend im IR-Spektrum eine schwache, aber scharfe ν(OH)-Bande bei 3640 cm^{-1} zeigt. Die Wasserabspaltung beginnt, wie thermogravimetrisch belegt wurde, bei Normaldruck erst bei etwa 195 °C.

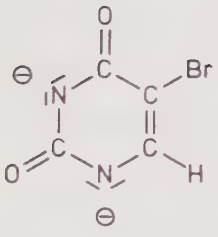
Natrium-5-brom-uracilat wurde bisher nur aus äquimolaren Mengen Natriumhydroxid und 2 in wäßriger Lösung synthetisiert und darin UV-spektrometrisch untersucht [30]. Über die präparative Isolierung von 9a bzw. 9b aus derartigen Lösungen ist weiter nichts bekannt. Vermutlich führt die Tatsache, daß 9a in wäßriger alkalischer Lösung als Gemisch der Tautomeren I und II vorliegt [30] [Gl. (9)], bei höheren pH-Werten das Dianion 10 bildet und schließlich bei etwa pH = 13 und 80 °C unter NaBr-Eliminierung zur Barbitursäure (11) weiterreagiert [31], zu Trennproblemen.

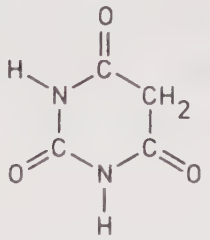
Die Leitfähigkeiten von 9a,b in Dimethylsulfoxid (DMSO) sind für 1 : 1-Elektrolyte sehr niedrig. Dies deutet auf eine Komplexbildung zwischen Anion, DMSO und dem Kation hin. 0,1 M Lösungen von 9a,b besitzen in Wasser einen pH-Wert von etwa 10. In feuchtem DMSO liegt der pH-Wert bei etwa 9. Mit salpetersaurer $AgNO_3$-Lösung fällt aus wäßrigen Lösungen von 9a,b kein AgBr aus. In Übereinstimmung mit den später zu besprechenden schwingungsspektroskopischen Ergebnissen, die zeigen, daß 9a, zumindest im Festzustand, das N(1)-deprotonierte Anion I enthält, reagiert es mit Chlordiphenylphosphin in Benzol unter NaCl-Bildung zu 4. Dieses ist auch auf anderem Wege [16] zu-



(9)

I 9a II





10 11

gänglich. Versuche, durch Umsetzung von 2 mit Natriumdiphenylphosphid-Dioxan (1/1) [32] in siedendem THF zu 7a zu gelangen, schlugen fehl. Man erhält je nach Molverhältnissen vorwiegend 9a oder 10, allerdings konnten die Verbindungen bisher nicht in Reinsubstanz isoliert werden. Auch mit $(CH_3)_3SiP(C_6H_5)_2$ [33] gelingt es nicht 2, unter Eliminierung von $(CH_3)_3SiBr$, in 7a überzuführen. Dabei ist es unerheblich ob man in siedendem Benzol oder Dioxan arbeitet, in jedem Fall isoliert man unverändertes 2 in nahezu quantitativer Ausbeute.

2.2.2. Massenspektren

Von 9a - c konnten weder EI- noch FD-Spektren erhalten werden. 4 wurde u. a. an Hand seines Massenspektrums identifiziert.

2.2.3. ^{1}H-NMR-Spektren

Hochfeldlage, Konzentrationsabhängigkeit der Signallage (Tab. 4)

Tab. 4. ^{1}H-NMR-Spektren von 5-Brom-1-diphenylphosphin-uracil (4), Natrium-5-brom-uracilat (9a), Natrium-5-brom-uracilat-Hydrat (1/1) (9b) und Natrium-5-brom-3-deutero-uracilat-Deuteriumoxid (1/1) (9c) (δ in ppm, Konzentrationen in mol/l, TMS int., Lösungsmittel jeweils D_6-DMSO).

Verb.	Konz.	NH	C(6)H
4	≈ 1	11,35; s, 1 H[a]	7,78; s, 1 H[b]
			7,50; m, 10 H
9a	1,01	9,52; s(br), 1 H	7,68; s, 1 H
	0,55	8,80; s(br), 1 H	7,61; s, 1 H
	0,28	≈ 8,5; s(br), 1 H	7,57; s, 1 H
	0,14	≈ 8,0; s(br), 1 H	7,55; s, 1 H
9b		4,9; m(br), 3 H[c]	7,58; s, 1 H
9c			7,68; s

[a] N(3)H-Signal [16]; [b] das Signal wird integrationsmäßig mit dem C_6H_5-Multiplett bei δ = 7,50 ppm zu 11 H summiert; [c] NH- und H_2O-Signal.

und Verbreiterung des NH-Signals von 9a sind im Vergleich mit 4 sowohl auf eine stärkere Abschirmung des Protons im Anion, als auch auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen [34]. In noch stärkerem Maße sind derartige intermolekulare Wechselwirkungen und H-Austauschphänomene bei 9b unter Einbezug des Solvatwassers gegeben. Allerdings läßt das für diese Verbindungen am besten geeignete Lösungsmittel D_6-DMSO wegen seines hohen Festpunktes keine temperaturabhängigen Messungen unterhalb Raumtemperatur zu. Dementsprechend sind weitergehende Aussagen, insbesondere über eine N(1)/N(3)-H-Tautomerie, wie sie schon für wäßrige Lösungen von 9a [30] und verwandte Salze verschiedentlich [35, 36] beobachtet wurden, in diesem Falle nicht möglich. Eine bessere Charakterisierung der Verbindungen erlauben dagegen die UV- und Schwingungsspektren.

2.2.4. UV-Spektren

Die UV-Spektren von 9a - c weisen, wie am Beispiel von 9a gezeigt, bei Konzentrationen oberhalb 10^{-4} mol/l DMSO eine sehr breite Absorption bei etwa 310 nm auf. Mit zunehmender Verdünnung bildet sich eine weitere Bande bei etwa 275 nm aus (Abb. 3), während gleichzeitig die Bande bei 310 nm an Intensität verliert. Bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l und kleiner wird schließlich nur noch die Absorption bei etwa 275 nm beobachtet. Die langwellige Absorption bei 310 nm ist zweifelsfrei dem N(1)-deprotonierten Anion I [Gl. (9)] mit dem großen Mesomeriesystem zuzuordnen, während die kürzerwellige Bande dem Anion II [N(3)-deprotoniert] mit seinem kleineren Mesomeriesystem entspricht [30, 36]. Daraus kann gefolgert werden, daß Lösungen von 9a - c in DMSO bei Konzentrationen von 0,1 bis 1 mol/l, wie

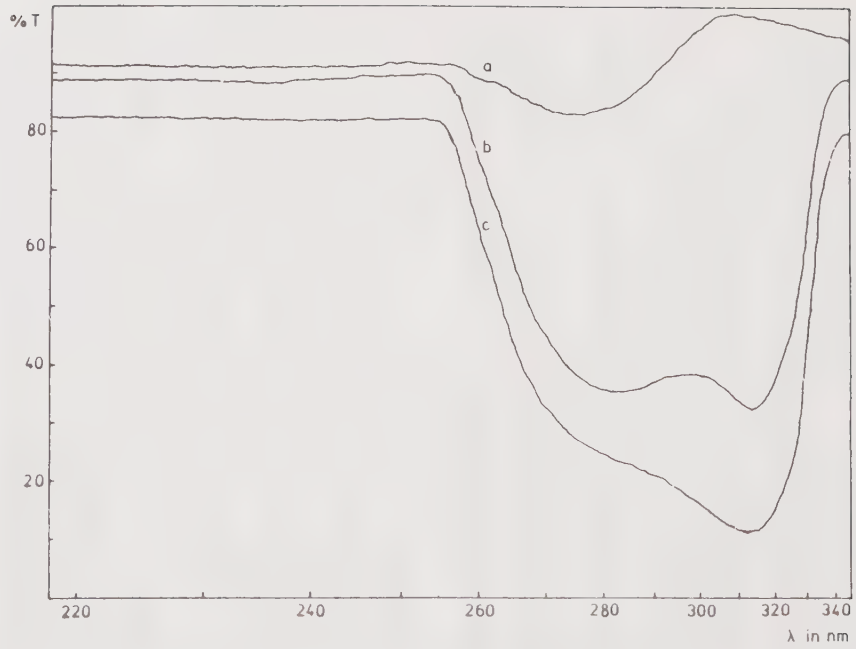


Abb. 3. UV-Spektren von 9a bei verschiedenen Konzentrationen in DMSO, a = $1{,}1 \cdot 10^{-5}$, b = $1{,}1 \cdot 10^{-4}$, c = $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

sie für ^{1}H-NMR- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen verwendet wurden, wohl fast ausschließlich das Tautomere I [Gl. (9)] in seiner dimeren Form (Abb. 4) enthalten, während mit zunehmender Verdünnung das Tautomere II (Seite 23) an Gewicht gewinnt, das dann möglicherweise auch nicht mehr zum Dimeren assoziiert vorliegt. Dies kann jedoch IR-spektroskopisch nicht belegt werden, da die IR-Spektren derart verdünnter Lösungen keinerlei Substanzbanden mehr erkennen lassen.

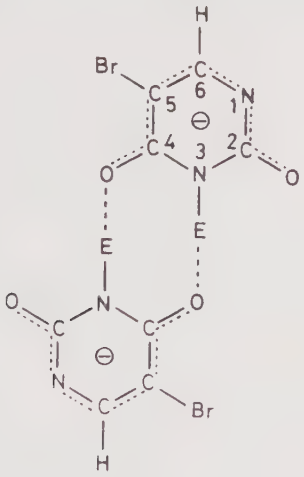


Abb. 4. Strukturvorschlag für die Anionen der in DMSO gelösten 9a,b,c und von 9a im Festzustand (E = H, D).

2.2.5. Schwingungsspektren

Niedrige Lage und breite Konturen der ν(NH)- bzw. ν(ND)-Banden (Tab. 5) zeigen eindeutig, daß die NH- bzw. ND-Gruppen von 9a - c

Tab. 5. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1})[a] von Natrium-5-brom-uracilat (9a), Natrium-5-brom-uracilat-Hydrat (1/1) (9b) und Natrium-5-brom-3-deutero-uracilat-Deuteriumoxid (1/1) (9c).

Zuordnung	9a IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	9b IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	9c IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest
ν(OH)/ν(OD)				3600 m-st, sh			2650 m-st, st		
ν(OH_2···O) und					3460 m-st	br		2600 m	
ν(OD_2···O) mit D_6-DMSO					3420 m-st			2520 m	
ν(OH/OD···N)				3350 st			2503 m, Sch		
ν(NH/ND···OC)	3250 s, Sch			3220 s-m, Sch			2465 m-st	2430 s-m	
	3135 m-st	3120 m, br		3125 st	3130 m, br		2430 s, Sch		
ν(CH)	3055 m-st	3050 s[b]		3005 s-m	3050 s[b]		2998 ss	2980 ss	3010 s, br
	2990 m-st	br		2980 m-st					
ν(NH/ND···OC)	2905 Sch	2960 m			2960 s-m		2340 s-m, Sch		
	2840 Sch						2300 m-st	2330 m, br	
	2790 Sch	2760 s-m		2785 s-m	2760 s		2270 m, Sch		
ν(CD) ?							2130 s		
ν(C(2)=O)		1640 st	1667 s	1690 st	1640 st		1653 st, br	1640 sst	
und	1635 sst, br								
ν(C(4)=O)		1613 st	1625 s, br	1662 st	1610 sst		1595 Sch	1590 sst	
δ(OH) und				1642 st				br	

Fortsetzung von Tab. 5

Zuordnung	9a IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	9b IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	9c IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest
ν(C=C) und	1560 Sch	1565 s-m	1542 s	1610 sst	1565 s-m		1580 sst	1573 st	
ν(C≡≡N)/(Ring)	1520 sst br	1530 m	1525 s, br	1548 m-st	1530 m	1554 s-m	1548 m-st	1530 st	1546 s-m
ν(Ring)	1465 m, br	1445 m		1467 m-st	1445 m	1458 s	1463 m-st	1445 m	1460 s
δ[N(3)H•••OC]	1382 st	1385 m		1390 st	1385 m	1401 s			
δ(CH)	1326 s-m	1303 m-st	1329 s-m	1317 st	1305 m-st	1324 s-m	1326 m-st	1307 m-st	1330 s-m
	1309 s-m		1313 s						
ν(Ring)/ν(C≡≡N)	1278 m	1260 m		1276 st	1260 m	1282 s-m	1280 m	1263 m	1288 s-m
δ[N(3)D•••OC]							1220 st	1207 m	1225 s-m
δ(OD)							1205 s-m	1195 Sch	1218 s-m, Sch
ν(Ring)	1175 m	1145 m	1183 s, br	1171 s-m	1145 m	1177 s-m	1138 s-m	1120 m	1149 s-m
ν(Ring)	1050 m			1068 m-st			1028 st		1033 s, br
ν,δ(Ring)	994 s-m		1001 s	1010 m			968 s		960 s
				995 m			960 s-m		955 s
ν,δ(Ring)	910 s			965 ss			923 s		
				957 s			908 s-m		
γ(NH•••OC)	810 m, br		807 s-m	843 m-st		842 s			
ν,δ(Ring)	779 m-st		791 s-m	797 m		803 m	798 m		802 m[c]

Fortsetzung von Tab. 5

Zuordnung	9a IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	9b IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest	9c IR KBr	D_6-DMSO	Raman fest
ν,δ(Ring)	761 m			781 m-st		791 ss	786 st		
	725 Sch			745 m			751 m		
ν(CBr)	665 st			646 st		651 s-m	645 st		645 s-m
γ(ND···OC)							620 m		

Abkürzungen wie in Tab. 2. [a] IR: Substanz fest in KBr, Raman: reine Festsubstanz, [b] in diesem Bereich tritt auch eine schwache Lösungsmittelbande auf; [c] bei dem in D_2O gelösten 9c spaltet diese Bande auf (800 sst und 792 s-m, Sch), wenn eine Spaltbreite von 1 bis 5 cm^{-1} gewählt wird.

sowohl im Festzustand als auch in Lösung in H- bzw. D-Brückenbindungen gebunden sind. Gleiches gilt für 4 [16]. Auffallend ist jedoch, daß 9a - c im ν(NH)- bzw. ν(ND)-Bereich in den Festkörperspektren deutlich mehr Banden und Schultern aufweisen als in den Lösungsspektren. Dementsprechend ist die Mehrzahl der Bandenschultern in den IR-Festkörperspektren auf Kristalleffekte zurückzuführen. Weder die Festkörper- noch die Lösungs-IR-Spektren von 9a,b zeigen die charakteristischen δ[N(1)H]-Banden [16] bei ca. 1765, 1220 und 1155 cm^{-1}. Lediglich die δ[N(3)H•••OC]-Bande [19, 20] bei 1380 cm^{-1}, die gegenüber 2 [21] erwartungsgemäß etwas langwellig verschoben ist, wird beobachtet. Für 9c wird sie bei 1220 cm^{-1} gefunden und liegt in der Nähe der δ(OD) [37] des Kristalldeuteriumoxids. Daraus folgt, daß 9a - c im Festzustand und in etwa 1 M DMSO- bzw. D_6-DMSO-Lösungen als dimere [38] N(3)H-Tautomere [Gl. (9), Abbn. 4, 5] vorliegen. In Übereinstimmung damit entspricht das Festkörper-IR-Spektrum des solvensfreien 9a im ν(C=O)- und ν(C=C)-Bereich dem des N(1)-deprotonierten Natrium-N(3)-methyl-thyminats [36]. Die zwei, in den nahezu identischen Lösungsspektren von 9a,b zu beobachtenden NH-Brücken-Valenzschwingungsbanden bei ca. 3125 und 2960 cm^{-1} sind daher N(3)H•••OC(4)-Takt- und Gegentaktschwingungen zuzuordnen. Die für eine N(3)H-Gruppe [16] ungewöhnlich hohe Lage der 2960-er Bande resultiert aus einer Fermi-Resonanz mit dem 1. Oberton der δ[N(3)H•••OC] [19, 20] bei 2760 cm^{-1}.

Das in 9b,c enthaltene Kristallwasser bzw. -deuteriumoxid zeigt in den Festkörper-IR-Spektren jeweils eine sehr scharfe kurzwellige (3600 bzw. 2650 cm^{-1}) und eine breitere langwellige (3350 bzw. 2503 cm^{-1}) Valenzschwingungsbande. Erstere wird sog. dreifach- oder "bi-

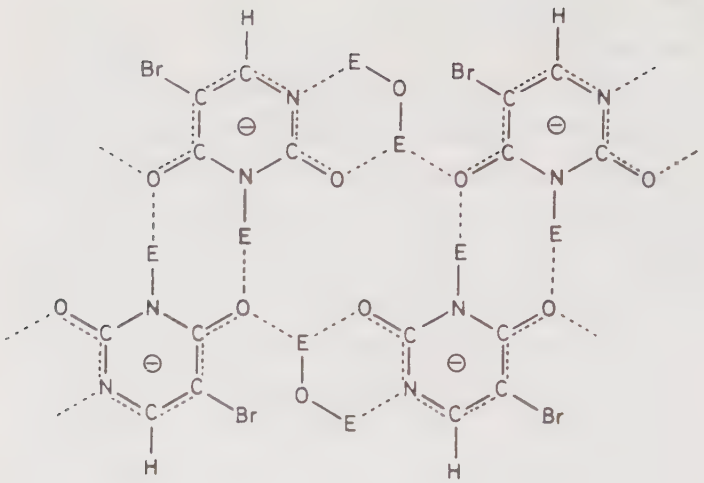


Abb. 5. Mögliche Assoziationen der Anionen von 9b,c im Festzustand (E = H, D).

furcated", letztere normalen Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet. Von den "bifurcated" H-Brückenbindungen sind bisher nur wenige Beispiele durch Röntgenstrukturanalyse oder Neutronenbeugung abgesichert worden [39 - 42]. Vereinzelt wurde bisher gezeigt, daß derartige Verbindungen sich in den IR-Spektren durch jeweils scharfe kurzwellige und breite langwellige ν(OH)- oder ν(NH)-Valenzschwingungsbanden auszeichnen [39 - 41, 43]. Demgemäß ist anzunehmen, daß in 9b,c die Kristallsolvate entsprechend Abb. 5 auch in "bifurcated" und normalen H(D)-Brückenbindungen gebunden sind. Beim Lösen in D_6-DMSO gehen die Kristallsolvate von 9b,c, wie an den deutlichen Verschiebungen der OH- bzw. OD-Valenzschwingungsbanden erkenntlich, neue Wasser-

stoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel ein. Die beiden jeweils zu beobachtenden Banden (3460 und 3420 bzw. 2600 und 2520 cm^{-1}) werden symmetrischen und asymmetrischen OH- bzw. OD-Valenzschwingungen zugeordnet. Vergleicht man die Schwingungsspektren von 2 - 4 und 7a [16] mit denen der Natriumsalze (Tab. 5), so fällt auf, daß bei letzteren die ν(C=O)- und ν(C=C)-Banden um 20 bis 60 cm^{-1} langwellig, die Ringschwingungen mit großem ν(C-N)-Anteil (bei etwa 1530 und 1270 cm^{-1}) dagegen um nahezu den gleichen Betrag kurzwellig verschoben auftreten. Die Formulierungen in den Abbn. 4, 5 tragen diesen veränderten Bindungsverhältnissen Rechnung. Bei 9c sind gegenüber 9a,b durch die Deuterierung die Ringschwingungen zwischen 900 und 1200 cm^{-1} durchschnittlich um 30 cm^{-1} langwellig verschoben. Daraus folgt, daß die Ringschwingungen mit den Schwingungen der ND-Gruppe koppeln. Die CH-Valenzschwingungsbande von 9c verliert deutlich an Intensität, wie dies auch bei 3-Deutero-1-methyl-uracil zu beobachten ist [20]. Eine Deuterierung am C(6)-Atom erscheint aber unwahrscheinlich, da das ^{1}H-C(6)-Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum eindeutig festgestellt wurde. Desgleichen findet sich im IR- und Raman-Spektrum auch die δ(CH)-Bande.

Nach der Methode von Lippert [35] ergibt sich aus den Raman-Spektren der in D_2O gelösten 9a - c, daß neben N(3)D- auch N(1)D-Tautomere (die NH-Protonen von 9a,b werden in D_2O gegen D ausgetauscht) vorliegen. Wie aus der mittleren Schulter der intensivsten Raman-Bande bei 800 cm^{-1} ersichtlich, beträgt der N(1)D-Tautomerenanteil in D_2O aber höchstens 30% [30].

3. Chrom-, Molybdän- und Wolfram-pentacarbonylkomplexe des 5-Diphenylphosphin-uracils

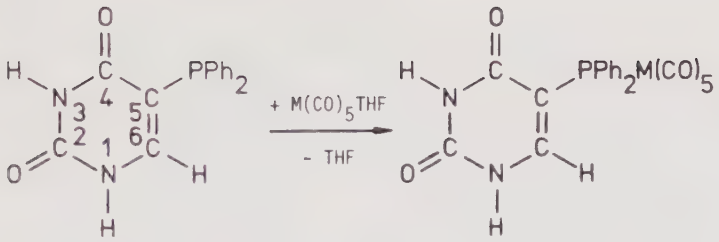
3.1. Einleitung

Im 1. Kapitel wurde über die Synthese von 5-Diphenylphosphin-uracil [5-Diphenylphosphin-2,4(1H,3H)-pyrimidindion] (7a) [16] berichtet. Für die Komplexchemie von 7a ist es wichtig zu wissen, welches der vorhandenen Heteroatome die beste Donorfähigkeit aufweist. Um dies zu überprüfen, wurde 7a mit den Pentacarbonyltetrahydrofuranmetall-Derivaten der VI. Nebengruppe umgesetzt [44].

3.2. Ergebnisse und Diskussion

3.2.1. Präparative Ergebnisse

Zunächst werden die Metallhexacarbonyle $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) mit THF unter UV-Bestrahlung in $M(CO)_5THF$ übergeführt. Das ebenfalls in THF gelöste 7a läßt man sodann entsprechend Gl. (10) mit den Lösungen von $M(CO)_5THF$ in THF zu 12a - c abreagieren. 12a,c fallen nach Aufarbeiten der Reaktionslösungen als klare, farblose Kristalle an, die am Licht trüb und gelbfarben werden. Sie sollten deshalb unter Lichtausschluß gelagert werden. 12b ist dagegen von Anfang an hellgelb und kristallisiert als THF-Addukt. Der THF-Gehalt ergibt sich analytisch, thermogravimetrisch (gleichzeitig CO-Verlust) und ^{1}H-NMR-spektrometrisch zu 1/2 Mol.



7a

	12a	12b	12c
M	Cr	Mo	W
		•0,5 THF	

3.2.2. Massenspektren

Die relativen Molmassen von 12a,c konnten massenspektrometrisch (FD) durch ihre Molekülionen belegt werden. Für 12b beobachtet man im FD-Spektrum nur das (M^+ - CO)-Ion. Von 12a,b konnten keine EI-Massenspektren erhalten werden. Das EI-Massenspektrum von 12c zeigt als größte Masseneinheit nicht dessen Molekülion, sondern auch nur das (M^+ - CO)-Ion. Weitere Daten der Massenspektren finden sich im Experimentellen Teil.

3.2.3. ^{1}H-, ^{1}H{^{31}P}- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 12a - c sind die Signale der NH-Protonen infolge Wasserstoffbrückenbindungen, wohl vorwiegend zum Lösungsmittel (bei 12b auch zum Kristall-THF), stark verbreitert und können deshalb integrationsmäßig nicht vollständig erfaßt werden. Durch die Koordination des Liganden 7a an die Metalle erfahren alle CH-Protonensignale

Tab. 6. Vergleich der ^{1}H-, $^{1}H\{^{31}P\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten von 5-Diphenylphosphin-uracil (7a) mit denen von 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonyl-chrom(0) (12a), 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonyl-molybdän(0)-0,5 Tetrahydrofuran (12b) und 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonyl-wolfram(0) (12c) (^{1}H: 100 MHz, D_6-Aceton, δ in ppm, J in Hz, TMS int.; ^{31}P: 40 MHz, Aceton, δ[a] in ppm, 85% H_3PO_4 ext.).

Verb.	^{1}H-NMR					$^{1}H\{^{31}P\}$-NMR	$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR
	N(3)-H[b]	N(1)-H[b]	C_6H_5	=C(6)-H	$^{3}J_{PH}$	=C(6)-H	
7a[c]	11,17 s,br,1 H	10,93 s,br,1 H	7,37 m,10 H	6,55 d,1 H	3,4	6,55 s,1 H	-23,4 s
12a	12,78 br	10,72 br	7,53 m,10 H	7,29 d,1 H	7,3	7,29 s,1 H	43,3 s
12b[d,e]	10,34 br		7,54 m,10 H	7,20 d,1 H	7,6	7,20 s,1 H	24,6 s
12c[d]	12,75 br	10,69 br	7,55 m,10 H	7,24 d,1 H	8,1	7,24 s,1 H	8,1 s[f]

[a] Negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung. [b] Bei 12a - c nicht vollständig integrierbar, da stark verbreitert. [c] Alle Spektren in D_6-DMSO. [d] ^{31}P: 109 MHz. [e] THF-Signale: 3,63, 2 H, O-CH_2; 1,78, 2 H, O-CH_2-CH_2. [f] Mit Satelliten von ^{183}W; J_{WP} = 249 Hz.

(Tab. 6) eine Verschiebung zu tieferem Feld (Entschirmung der Protonen). Die $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR-Spektren beweisen, daß lediglich das =C(6)-H-Proton stark mit dem P-Donator koppelt.

Die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 12a - c (40 bzw. 109 MHz; Tab. 6) zeigen erwartungsgemäß jeweils ein Singulett, das gegenüber dem freien Liganden 7a tieffeldverschoben ist. Die Tieffeldverschiebung ist beim Chromkomplex 12a am stärksten und beim Wolframkomplex 12c am schwächsten [45, 46]. Das Singulett von 12c zeigt links und rechts ein Satellitensignal. Dieses mit dem Singulett überlagernde Dublett entsteht durch Kopplung des Phosphors mit dem ^{183}W-Isotop. Die Größe der Kopplungskonstante (J_{WP} = 249 Hz) beweist die direkte Koordination des Phosphoratoms an das Metall [46]. Bei einer Kopplung über mehr als eine Bindung [46] (Koordination des Metalls an eines der Sauerstoff- oder Stickstoffatome des Uracilringes) wäre die Konstante um 1 - 2 Zehnerpotenzen kleiner [46].

3.2.4. Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren des 5-Diphenylphospin-uracils (7a) wurden, nach Aussonderung der lagekonstanten Phenyl-Schwingungen [23 - 25], bereits im 1. Kapitel zugeordnet [16]. Auf eine erneute Angabe dieser Ligandenbanden kann weitgehend verzichtet werden, zumal bei der Koordination von 7a an die $M(CO)_5$-Gruppen sich diese hinsichtlich Lage und Intensität in den Festkörper-IR- und Raman-Spektren kaum verändern. Dementsprechend kann angenommen werden, daß auch 12a - c im Festzustand in gleicher Weise wie 7a [16] über Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert sind (Abb. 6). Die IR-Lösungsspektren von 12a - c zeigen für die $PM(CO)_5$-Koordinationspolyeder (lokale Symmetrie C_{4v})

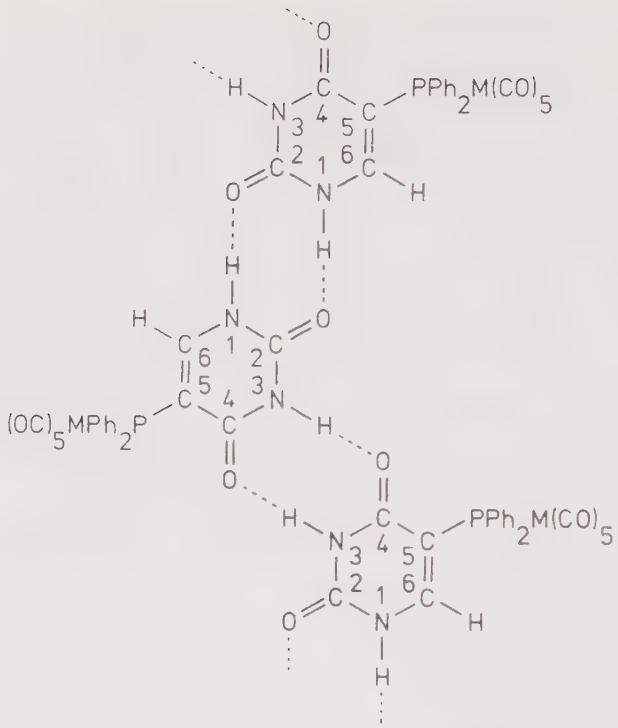


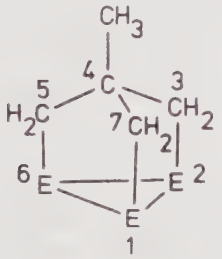
Abb. 6. Strukturvorschlag für 12a - c (M = Cr, Mo, W) im Festzustand.

die zu erwartenden ν(CO)-Banden (A_1^2, B_1, E, A_1^1 [47]; s. Experimenteller Teil). Das Auftreten der eigentlich IR-inaktiven B_1-Schwingung kann mit geringfügigen Deformationen der vier äquatorialen CO-Gruppen aus der idealen koplanaren Anordnung heraus erklärt werden [48]. In den Festkörper-IR- und Raman-Spektren von 12a,c spaltet zusätzlich noch die E-Bande auf, so daß die C_{4v}-Symmetrie durch Kristalleffekte weiter erniedrigt wird.

4. Synthese des 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]-heptans (P_3-Nortricyclans) und dessen Chrom- und Wolfram-pentacarbonylderivate

4.1. Einleitung

Vor einigen Jahren wurde bereits über die einen Sb_3- bzw. As_3-Ring enthaltenden Nortricyclane 13a [49] und 13b [50] berichtet. Für die Komplexchemie ist die homologe Phosphorverbindung 13c von besonderem Interesse, denn obwohl Untersuchungen über die Koordinationseigenschaften [49, 51 - 57] der zu 13c homologen As_3- und Sb_3-Nortricyclane [49, 57 - 62] bereits vorliegen, zeigt von den strukturanalogen Phosphor-Nortricyclanen $P(SiMe_2)_3P_3$ [63] und $P_7(SiMe_3)_3$ [64] das zweite überraschenderweise keine Koordinationstendenzen [65].



13a, E = Sb
13b, E = As
13c, E = P

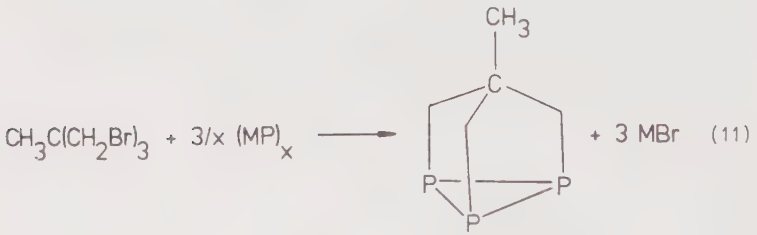
Während 13a,b aus $CH_3C(CH_2EPh_2)_3$ (E = Sb, As) durch selektive Abspaltung der Phenylgruppen mit HCl bzw. HI und Reduktion der primär gebildeten Produkte $CH_3C(CH_2SbCl_2)_3$ bzw. $CH_3C(CH_2AsI_2)_3$ mit Natrium zugänglich sind, kann diese Methode für die Herstellung von 13c nicht

angewendet werden, da $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$ mit Halogenwasserstoffen nicht unter selektiver Phenylgruppenabspaltung reagiert [66]. In diesem Kapitel wird daher über die Synthese von 13c und über dessen Reaktionsverhalten gegenüber $M(CO)_5THF$ (M = Cr, Mo, W) berichtet [45, 67].

4.2. Ergebnisse und Diskussion

4.2.1. Präparative Ergebnisse

4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan (13c) wird in einer Eintopfreaktion aus 1,3-Dibrom-2-brommethyl-2-methyl-propan und NaP/KP [68] in siedendem Monoglyme synthetisiert [Gl. (11)].



13c

Zur Darstellung von 13c verwendet man Alkalimetallphosphide (MP) (M = Na, K), die in situ aus P_4 und flüssigen Na/K-Legierungen [69, 70] nach Methoden von Fritz et al. [68, 71] hergestellt werden. Beim Molverhältnis Na : K = 4 : 3 [69] beträgt die Ausbeute an 13c etwa 10 Prozent [67]. Sie läßt sich auf 20% steigern wenn man kaliumreichere, flüssige Legierungen [70] (Molverhältnis Na : K = 5 : 14) verwendet. Das so erhaltene, durch Sublimation und Umkristallisation gereinigte

13c diente dann als Ligand für die Umsetzungen mit $M(CO)_5THF$ (M = Cr, Mo, W; THF = Tetrahydrofuran). Hierzu werden zunächst die Metallhexacarbonyle $M(CO)_6$ mit THF unter UV-Bestrahlung zu Lösungen von $M(CO)_5THF$ in THF umgesetzt. Das ebenfalls in THF gelöste 13c wird sodann entsprechend Gl. (12) mit diesen Lösungen im Molverhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 zur Reaktion gebracht.

$$CH_3C(CH_2P)_3 + n\ M(CO)_5THF \longrightarrow CH_3C(CH_2P)_3[M(CO)_5]_n + n\ THF \quad (12)$$

13c

M	n = 1	n = 2	n = 3
Cr	14a	15a	16a
W	14b	15b	16b

Dabei fällt auf, daß für M = Mo bei allen Molverhältnissen neben Komplexen des Typs $CH_3C(CH_2P)_3[Mo(CO)_5]_n$ (n = 1 - 3) [IR (KBr): ν(CO) A_1 2075 cm^{-1}] in beträchtlichem Umfange auch Verbindungen der Art cis-$Mo(CO)_4[CH_3C(CH_2P)_3]_2$ oder cis-$[Mo(CO)_4\{\mu\text{-}CH_3C(CH_2P)_3\text{-}P,P'\}_2Mo(CO)_4]$ entstehen müssen. Man beobachtet nämlich in den IR-Spektren der Reaktionsprodukte zusätzlich die für cis-$Mo(CO)_4P_2$-Koordinationspolyeder (C_{2v}) charakteristische ν(CO)-Bande (A_1) [53] bei etwa 2020 cm^{-1}. Da die cis-$Mo(CO)_4$-Derivate sich wegen gleicher Lösungseigenschaften von den Molybdän-pentacarbonyl-Komplexen nicht abtrennen ließen, war für beide eine weitergehende Charakterisierung nicht möglich. Bei den Umsetzungen von 13c mit $Cr(CO)_5THF$ bzw. $W(CO)_5THF$ wurde die Bildung von Tetracarbonylderivaten nicht beobachtet. Dagegen ergab sich hier bei den Umsetzungen im Molverhältnis von 1 : 2 die Schwierigkeit, daß die Komplexe 15a,b immer mit etwas 16a,b, aber auch noch mit 14a,b verun-

reinigt waren. Da jedoch die Löslichkeiten der Komplexe mit zunehmendem Metallgehalt in der Reihenfolge 14a,b → 15a,b → 16a,b abnehmen, bereitete eine Auftrennung der Komponenten durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel und Kristallisationsverfahren keine Schwierigkeiten, wenn man einmal davon absieht, daß dadurch die Ausbeuten stark reduziert werden.

4.2.2. Massenspektren

Die relativen Molmassen von 13c, 14a,b, 15a,b und 16a,b konnten massenspektrometrisch durch ihre Molekülionen und charakteristische Fragmentierungen belegt werden. Die wichtigsten Daten der Massenspektren finden sich im Experimentellen Teil.

4.2.3. $^{1}H\{^{31}P\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

Die Daten der 100 MHz-$^{1}H\{^{31}P\}$-NMR-Spektren der Verbindungen 13c und 14a,b - 16a,b finden sich in Tab. 7. Das Singulett der Methylgruppe bleibt für alle Verbindungen annähernd lagekonstant. Mit zunehmender Metallkoordination des Liganden 13c wird lediglich eine geringfügige Verschiebung zu tieferem Feld (Entschirmung) beobachtet. Das Signal der Methylenprotonen ist nur für 13c und 16a,b (C_{3v}-Symmetrie) ein Singulett. Der monometallische Chromkomplex 14a zeigt ein Singulett für die am koordinierten P-Atom gebundene CH_2-Gruppe und ein AB-System für die beiden anderen Methylengruppen. Dabei fällt ein Signal des AB-Systems mit dem CH_3-Signal zusammen. Es können jedoch die chemischen Verschiebungen des AB-Systems eindeutig berechnet werden [72]. Für den entsprechenden Wolframkomplex 14b reicht die Auflösung für eine vollständige Zuordnung des AB-Systems nicht mehr aus, da das CH_2-Signal

Tab. 7. $^{1}H\{^{31}P\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Verbindungen $CH_3C(CH_2P)_3$ (13c), $CH_3C(CH_2P)_3Cr(CO)_5$ (14a), $CH_3C(CH_2P)_3W(CO)_5$ (14b), $CH_3C(CH_2P)_3[Cr(CO)_5]_2$ (15a), $CH_3C(CH_2P)_3[W(CO)_5]_2$ (15b), $CH_3C(CH_2P)_3[Cr(CO)_5]_3$ (16a) und $CH_3C(CH_2P)_3[W(CO)_5]_3$ (16b) (^{1}H: 100 MHz, δ in ppm, int. TMS; ^{31}P: 40 MHz, δ^{a} in ppm, 85% H_3PO_4 ext.; J in Hz).

Verb.	$^{1}H\{^{31}P\}$-NMR			$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	
	$\delta(CH_3)$	$\delta(CH_2)$	J_{AB}		J_{AB}
13c[b]	1,50 s	1,30 s		-203,7 s	
14a[b]	1,50 s	1,60, 1,46 AB; 1,70 s	13,8	-93,0, -209,2 AB_2	220
14b[b]	1,52 s	1,58 Teil von AB[e]; 1,72 s		-155,0, -203,7 AB_2	212
15a[c]	1,57 s	2,21 m; 2,33 m; 2,46 m		-91,8, -216,1 A_2B	162
15b[c,d]	1,61 s	2,26 m; 2,38 m; 2,51 m		-146,3, -198,7 A_2B	158
16a[c]	1,58 s	2,61 s		-85,0 s	
16b[c]	1,63 s	2,67 s		-137,6 s	

[a] Negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung. [b] ^{1}H: in $CDCl_3$, 60 MHz; ^{31}P: in $CHCl_3$. [c] ^{1}H: in D_6-Aceton; ^{31}P: in Aceton. [d] ^{31}P: 109 MHz. [e] siehe Text.

stark mit dem Singulett der CH_3-Gruppe überlappt. In Tab. 7 können deshalb für 14b δ_A und δ_B nicht angegeben werden. Ebenso sind die CH_2-Signale der bimetallischen Komplexe 15a und 15b wenig aussagekräftig. Man beobachtet 3 nur wenig aufgelöste Multipletts. Mit zunehmender Metallkoordination an 13c erfahren die CH_2-Protonen erwartungsgemäß eine stärkere Entschirmung (Signalverschiebung zu tieferem Feld). Deutlich aussagekräftiger als die ^{1}H-NMR-Spektren sind die Daten der 40 MHz-$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von 13c und 14a,b - 16a,b (Tab. 7).

Aufgrund der C_{3v}-Symmetrie von 13c und 16a,b zeigen deren $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren nur ein Singulett. Für die Komplexe mit C_s-Symmetrie erhält man AB_2- (14a,b) bzw. A_2B-Signale (15a,b). Dabei enthält der A-Teil von 14b, der A_2-Teil von 15b und das Singulett von 16b neben den systembedingten $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Signalen noch zusätzliche, schwache Satelliten. Diese werden durch Kopplungen der ^{183}W-Isotope mit den koordinierten P-Atomen verursacht und bestätigen die jeweiligen Koordinationsverhältnisse.

Die Signale der koordinierten P-Atome von 14a,b - 16a,b sind gegenüber denen des unkoordinierten 13c sämtlich tieffeldverschoben. Diese Tieffeldverschiebung nimmt beim Übergang vom Chrom zum Wolfram allerdings wieder stark ab [46].

4.2.4. Schwingungsspektren

Für das gasförmige und das gelöste P_3-Nortricyclan 13c wurde die C_{3v}-Symmetrie bereits durch Photoelektronen- [73] und NMR-Spektren (s. oben) nachgewiesen. IR- und Raman-Lösungsspektren von 13c (Tab. 8) bestätigen in Verbindung mit Raman-Polarisationsmessungen (C_{3v}: Rasse

Tab. 8. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $CH_3C(CH_2P)_3$ (13c) und $CH_3C(CH_2P)_3Cr(CO)_5$ (14a).

Verbindung		$CH_3C(CH_2P)_3$ (13c)				$CH_3C(CH_2P)_3Cr(CO)_5$ (14a)			
Spektrum		IR		Raman		IR		Raman	
Phase		KBr	CH_2Cl_2	fest	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	fest	CH_2Cl_2
$\nu(CH_3)$	E	2955 sst	2960 st	2950 m-st	2943 s, dp	2960 s-m		2960 s, br	2965 ss, br
und	E	2925 st	2925 m-st	2937 st	2927 s, tp	2920 s		2948 s, br	2946 s, br, dp
$\nu(CH_2)$	A_1	2900 st	2905 m-st	2897 sst	2910 m, p	2910 Sch		2914 s-m	2911 m, p
A_2+2A_1+3E	A_1	2865 st	2870 m-st	2865 m	2872 s-m, p	2865 s		2865 s, br	2871 s, p
	A_2	2820 s	CH_2Cl_2-Bande	2850 s-m, Sch	CH_2Cl_2-Bande			2827 ss	2857 s, tp
	E	2790 m	2795 s-m	2783 s	2794 s, tp			2795 s, br	2792 s, br, tp
$\nu(CO)$	A_1^2					2065 m-st	2065 m	2063 s-m	2066 m, p
	B_1					1988 m-st	1985 m, Sch	1987 m	1989 m-st, dp
						1960 Sch		1976 m	
	E					1927 sst	1940 sst, br	1941 m	1935 m, br, dp
	A_1^1					1905 Sch		1930 s	1895 s, p
$\delta(CH_3)$	E	1456 st	1450 st	1453 s	1456 s, dp	1452 s-m		1453 s	1452 ss, dp
$\delta(CH_2)$	A_1	1428 st	CH_2Cl_2-Bande	1428 ss	CH_2Cl_2-Bande	1433 ss			
$\delta(CH_2)$	E	1397 st	1402 st	1404 s-m	1404 s, dp	1404 s-m		1404 s'	1401 s, dp
						1387 s			
$\delta(CH_3)$	A_1	1365 s	1375 s	1374 ss	1365 ss	1371 s			
$\delta(C-C-H)$	A_1	1249 m	CH_2Cl_2-Bande	1242 s-m	1244 s-m ,p	1248 s		1247 s	1245 s, tp

Fortsetzung von Tab. 8

Verbindung		$CH_3C(CH_2P)_3$ (13c)				$CH_3C(CH_2P)_3Cr(CO)_5$ (14a)			
Spektrum		IR		Raman		IR		Raman	
Phase		KBr	CH_2Cl_2	fest	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	fest	CH_2Cl_2
$\delta(C\text{-}C\text{-}H_2)$	E	1167 Sch	1170 Sch	1166 ss	1177 ss	1170 s, Sch			
$\delta(C\text{-}C\text{-}H_3)$	E	1160 st	1157 st	1123 ss	CH_2Cl_2-Bande	1161 m		1164 s	CH_2Cl_2-Bande
						1090 ss			
$\nu(CC)$	E	1069 m	1071 s-m	1069 s-m	1071 s, dp	1072 s		1077 s	1073 s, dp
	A_1	1059 sst	1054 st	1062 Sch		1056 m	1058 s	1062 s	
	A_1	933 m	930 s	930 ss	930 ss	928 s		931 s	
$\delta(P\text{-}C\text{-}H)$	E	861 st	846 m	849 s		849 m	848 s	850 ss	
$\nu(PC)$	A_1	787 m-st	breite	785 s-m	785 s-m, p	782 s-m		784 s	782 s, p
	E	687 m	CH_2Cl_2-Bande	715 m	CH_2Cl_2-Bande	732 s-m		735 s	CH_2Cl_2-Bande
$\delta(P\text{-}C\text{-}H)$	E			690 ss				700 s	
$\delta(CrCO)$	A_1					670 Sch		675 s	669 s, p
	E					666 m-st	665 st		
	E					654 st	655 st		655 ss, br
	E					643 st		646 s	
$\delta(CrCO)$ B_1 o. B_2								591 ss	587 ss
$\nu(P_3)$ $A_1 \longrightarrow A'$		529 m		529 sst	530 sst, p	557 m		557 sst	555 sst, p
$\delta(CrCO)$ B_1 o. B_2								517 ss	531 s, dp

Fortsetzung von Tab. 8

Verbindung		$CH_3C(CH_2P)_3$ (13c)				$CH_3C(CH_2P)_3Cr(CO)_5$ (14a)			
Spektrum		IR		Raman		IR		Raman	
Phase		KBr	CH_2Cl_2	fest	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	fest	CH_2Cl_2
Kafigdeform.	E	479 m		481 m	484 s-m, dp	483 s		486 s-m	480 s-m, dp
ν(CrC)	E					462 Sch		470 m	466 m, tp
ν(CrC)	A_1					454 m		457 m	453 m, p
δ(CH_2-C-CH_3)	E	446 m		447 s	445 s, dp	447 Sch			
ν(P_3) E → A'+A"		394 m		393 st	394 m, dp	407 s		411 m-st	403 m, dp
								398 st	391 sst, p
δ(CH_2-C-CH_2)	E	352 m		348 m	350 s-m, dp	358 s		359 m	358 s, dp
								345 s	343 ss
δ(C-C-C)	A_1			271 s	CH_2Cl_2-Bande			275 s	CH_2Cl_2-Bande
ν(CrP)	A_1							184 m	179 m, p
δ(CrC_2)									140 m-st
Gitterschwingungen				70 m					
				52 m					

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter, p = polarisiert, dp = depolarisiert, tp = teilpolarisiert.

A_1 = polarisiert, E = depolarisiert, A_2 = IR- und Raman-inaktiv) diesen Sachverhalt. Da die IR- und Raman-Festkörperspektren von 13c mit den entsprechenden Lösungsspektren identisch sind, kann weiterhin gefolgert werden, daß auch 13c im Festzustand die C_{3v}-Symmetrie beibehält. Nach der Schwingungsanalyse [52] sind für derartige Heteronortricyclane [52, 57] insgesamt 30 Valenz- und Deformationsschwingungen (10 A_1 + 5 A_2 + 15 E) zu erwarten [52]. Sie wurden für 13c alle, mit Ausnahme der IR- und Raman-inaktiven A_2-Schwingungen, beobachtet (Tab. 8). Die Charakterisierung der Banden des $CH_3C(CH_2)_3$-Gerüstes erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildbrand und Kaufmann [74], die für das in $CH_3C(CH_2O)_3P{=}O$ enthaltene, gleiche aliphatische Gerüst Zuordnungen an Hand einer Normalkoordinatenanalyse trafen. Die Schwingungen des Phosphordreiringes sind in den Raman-Spektren von 13c sehr leicht zu erkennen, da sie die intensivsten Linien des gesamten Spektrums bilden. Man beobachtet sie bei etwa 529 (A_1, p) und 393 (E, dp) cm^{-1}. Von diesen stellt die symmetrische A_1-Schwingung eine Pulsationsbewegung dar, bei der die Valenzwinkel des P_3-Dreiringes unverändert bleiben, während bei der zweifach entarteten Schwingung gleichzeitig Abstände und Winkel des Phosphordreiringes verzerrt werden. Letztere besitzt daher sowohl Valenz- als auch Deformationsschwingungscharakter [75].

Bei der Koordination von 13c an ein oder zwei $M(CO)_5$-Reste wird die Symmetrie des P_3-Nortricyclans von C_{3v} nach C_s erniedrigt. Dies hat zur Folge, daß die Schwingungen nun alle IR- und Raman-aktiv sind und wie folgt transformieren: $A_1 \rightarrow A'$ (p), $A_2 \rightarrow A''$ (dp) und $E \rightarrow A'$ (p) + A" (dp). Dementsprechend sollten alle E-Schwingungsbanden aufspalten. Wie hier nur an einem Beispiel (14a, Tab. 8) verdeutlicht

(von 14b, 15a,b und 16a,b werden nur die charakteristischen Banden im Experimentellen Teil mitgeteilt), läßt sich überraschenderweise diese Symmetrieerniedrigung an Hand der Valenz- und Deformationsschwingungen des $CH_3C(CH_2)_3$-Gerüstes gar nicht oder kaum erkennen. Lediglich die $\nu(P_3)$ der Rasse E zeigt im Raman-Spektrum die erwartete Aufspaltung. Dabei fällt auf, daß diese Bande im Mittel durch die Metallkoordination um etwa 10 cm^{-1}, und die $\nu(P_3)$-Schwingung der Rasse A' (aus A_1 hervorgegangen) um ca. 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Auch bei den Schwingungen des $PCr(CO)_5$-Teils wird die Symmetrieerniedrigung nach C_s, sieht man einmal von den Festkörperspektren mit ihren möglichen Kristalleffekten ab, nicht beobachtet. Vielmehr entsprechen Zahl und Konturen [47] der $\nu(CO)$-Banden völlig den Erwartungen für ein $PCr(CO)_5$-Koordinationspolyeder der lokalen Symmetrie C_{4v}. In Übereinstimmung damit liefern Raman-Polarisationsmessungen auch nur 4 $\nu(CO)$-Emissionen [2 A_1 (p) + B_1 (dp) + E (dp)].

Bei der Koordination von zwei $M(CO)_5$-Resten an 13c erhöht sich erwartungsgemäß die Zahl der $\nu(CO)$-Banden auf 8 (s. Exp. Teil). Für die $\delta(MCO)$- und $\nu(MC)$-Banden wird diese Verdopplung der Banden jedoch nicht mehr beobachtet, was nicht überrascht, denn ganz allgemein [47, 76] werden in diesem Bereich nur selten [53] alle Schwingungsbanden gefunden. Koordiniert schließlich 13c dreimal einzähnig an drei $M(CO)_5$-Gruppen (16a,b), so tritt keine Verdreifachung der $\nu(CO)$-Banden auf, sondern man beobachtet, wie bei der zweimal einzähnigen Wirkungsweise (15a,b), maximal nur 8 CO-Valenzschwingungsbanden. Allerdings, und darin besteht der Unterschied, besitzt die Hälfte der $\nu(CO)$-Banden vermutlich die doppelte Intensität. "Vermutlich" deshalb weil die relativ breiten $\nu(CO)$-Absorptionen zwischen 2020

und 1900 cm^{-1} stark überlappen [47] und hier genaue Intensitätsangaben nicht möglich sind. Jedoch stehen die davon deutlich abgetrennten, zwei scharfen ν(CO)-Absorptionen bei etwa 2080 (A_1^2) und 2065 (ebenfalls A_1^2) cm^{-1} eindeutig im Intensitätsverhältnis von 1 : 2. Daraus kann geschlossen werden, daß von den drei koordinierten $M(CO)_5$-Gruppen zwei identische Positionen zum Liganden 13c einnehmen, während die dritte sich hiervon unterscheidet. Betrachtungen an Stereomodellen bestätigen diesen Sachverhalt, sie zeigen, daß aus räumlichen Gründen ein $M(CO)_5$-Koordinationspolyeder immer gegenüber den restlichen zwei etwas verdreht angeordnet sein muß. Auch bei der Koordination von nur 2 $M(CO)_5$-Resten (15a,b) ist wegen der räumlichen Enge die freie Drehbarkeit um die M-P-Bindungen soweit eingeschränkt, daß sich die Koordinationspolyeder auf Lücke zueinander anordnen müssen.

Bei den $W(CO)_5$-Komplexen 14b, 15b und 16b fällt die höherfrequente $\nu(P_3)$-Bande (A') bei etwa 560 cm^{-1} in den Bereich der δ(WCO)-Banden (600 - 550 cm^{-1}) [76] und die niederfrequenten $\nu(P_3)$-Linien (A' + A") in das Gebiet der ν(WC)-Banden (470 - 390 cm^{-1}) [76]. Da außerdem die ν(WC)-Emissionen im Raman-Effekt ähnlich intensiv sind wie die $\nu(P_3)$-Banden, können für 14b, 15b und 16b in den genannten Bereichen keine eindeutigen Bandenzuordnungen getroffen werden.

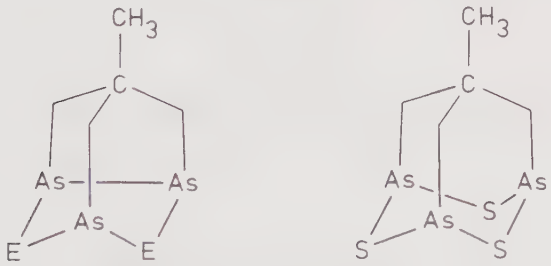
4.2.5. Pharmakologische Ergebnisse

Die pharmakologischen Befunde für 13c der Hoechst AG Frankfurt/Main zeigten nur organtoxische Wirkung. Bei einer Dosis von 100 mg/kg starb 1/6 der Mäuse und Ratten nach 48 Stunden; bei 300 mg/kg starben 5/6 der Tiere nach 24 Stunden. 13c zeigte aber weder blutdrucksenkende, diuretische, analgetische, antiphlogistische, narkotische, krampflösende noch psychotrope Wirkung.

5. Oxidative Ringerweiterung des P_3-Nortricyclans mit Schwefel und Selen zu Hetero-Noradamantanen und -Adamantanen

5.1. Einleitung

Die Synthese des ersten all-cis-Organocyclotriphosphans, (P_3-Nortricyclan) $CH_3C(CH_2P)_3$, 13c [67] wurde im 4. Kapitel beschrieben. Vor kurzem konnte dessen Struktur auch durch eine Elektronenstrukturstudie [73] und durch Röntgenstrukturanalyse [77] bestätigt werden. Nachdem die komplexchemischen Fähigkeiten von 13c überprüft waren [45], interessierten nun Möglichkeiten der oxidativen Ringerweiterung. Reaktionen von 13c mit Schwefel oder Selen sollten dabei Parallelen oder Unterschiede zu den entsprechenden Umsetzungen des Arsenhomologen $CH_3C(CH_2As)_3$ aufzeigen, die zu den in Abb. 7 wiedergegebenen Noradamantanen und Adamantanen führen [6, 61, 78, 79].



E = S, Se

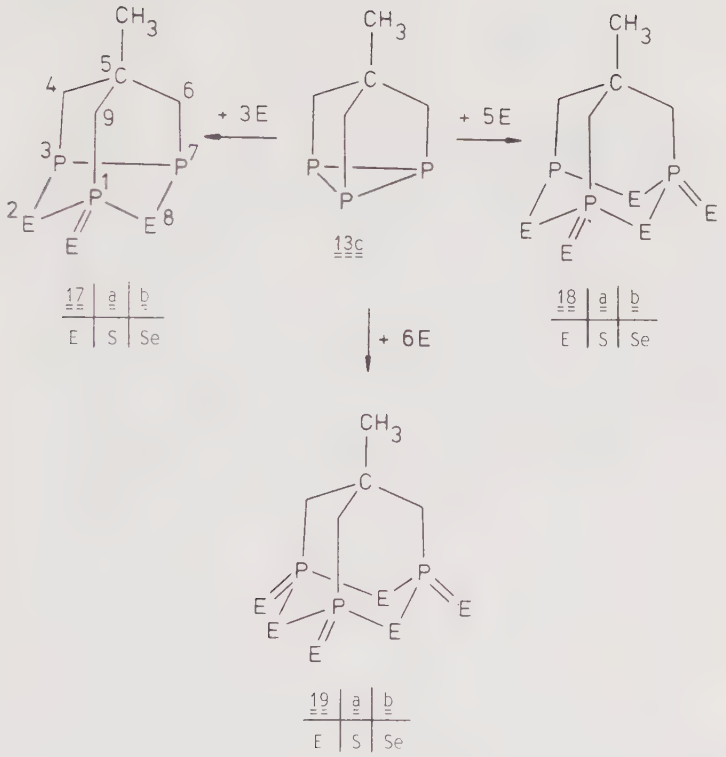
Abb. 7. Noradamantan- und adamantanstrukturierte Käfigverbindungen mit den Heteroelementen As, S und Se.

Diese Käfigverbindungen enthalten nur As-E-Einfachbindungen (E = S, Se). Aus der Chemie des Phosphors sind jedoch rein anorganische, strukturverwandte Käfige der Zusammensetzung P_4S_n (n = 3, 4, 5, 7, 9, 10) bekannt. welche auch P=S-Doppelbindungen enthalten [80]. Von den dazu homologen Selenderivaten konnten bisher nur die Molekülverbindungen P_4Se_n (n = 3, 4, 5) eindeutig charakterisiert werden [81 - 84]. Die Se-reicheren Verbindungen dieser Reihe entziehen sich der Strukturbestimmung durch Glasbildung [80]. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, welche Produkte bei den Umsetzungen von 13c mit Schwefel oder Selen entstehen und welche Bindungsverhältnisse darin vorliegen [85].

5.2. Ergebnisse und Diskussion

5.2.1. Präparative Ergebnisse

Setzt man 13c mit Schwefel oder Selen im evakuierten Einschlußrohr bei 200 °C um, so erhält man in Abhängigkeit von den Molverhältnissen (1 : 3, 1 : 5, 1 : 6) gemäß Formelschema (13) Thio-dithiatriphospha-noradamantan (17a), Seleno-diselenatriphospha-noradamantan (17b), Dithio-trithiatriphospha-adamantan (18a), Diseleno-triselenatriphospha-adamantan (18b), Trithio-trithiatriphospha-adamantan (19a) und Triseleno-triselenatriphospha-adamantan (19b). Letzteres entsteht bei der (1 : 6)-Reaktion allerdings nur in $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektrometrisch nachweisbaren Mengen; Hauptprodukt dieser Umsetzung ist 18b. Dieses ist auch dann noch Hauptprodukt der Reaktion, wenn man 13c mit Selen im Molverhältnis 1 : 9 umsetzt. Überraschenderweise enthalten die in den (1 : 5)-Reaktionen dargestellten 18a,b immer eine, zwar elementarana-



Formelschema (13).

lytisch nicht erkennbare, jedoch $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopisch nachweisbare Spur von 19a,b. Bei Umsetzungen von 13c mit Schwefel oder Selen im Molverhältnis 1 : 4 wurden vorwiegend Gemische aus 17a,b und 18a,b erhalten.

Schließlich sei noch vermerkt, daß 13c weder mit Schwefel bzw.

Selen in siedendem THF noch mit Tellur in siedendem Benzol reagiert. Mit Tellur konnte auch im evakuierten Einschlußrohr bis 350 °C keine Reaktion beobachtet werden.

5.2.2. Massenspektren

Die relativen Molmassen von 17a,b, 18a,b und 19a wurden massenspektrometrisch (EI) durch ihre Molekülionen, einschließlich Isotopenmuster und charakteristische Fragmentierungen belegt. Die wichtigsten Daten der Massenspektren finden sich im Experimentellen Teil. Von 17b konnte ein FD-Massenspektrum erhalten werden, das neben dem Molekülion auch dessen Dimeres mit deutlich schwächerer Intensität zeigt. Da eine Assoziation über die P=Se-Bindungen anzunehmen ist, wird für das Dimere ein Strukturvorschlag entsprechend Abb. 8 gemacht.

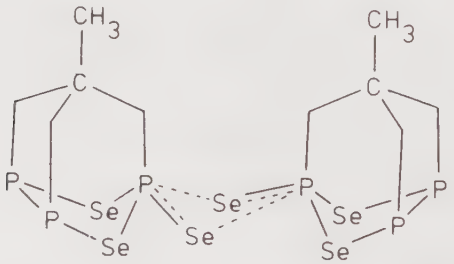


Abb. 8. Strukturvorschlag für das Dimere von 17b.

5.2.3. $^{1}H\{^{31}P\}$-, ^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

Die $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR-Spektren von 17a,b, 18a,b und 19a werden vergleichend in Tab. 9 mitgeteilt. Um eine bessere Löslichkeit zu erreichen,

Tab. 9. $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR- und ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen $CH_3C(CH_2P)_3S_2(S)$ (17a), $CH_3C(CH_2P)_3Se_2(Se)$ (17b), $CH_3C(CH_2PS)_3(S)_2$ (18a), $CH_3C(CH_2PSe)_3(Se)_2$ (18b) und $CH_3C(CH_2PS)_3(S)_3$ (19a) (δ in ppm, int. TMS, J in Hz).

Verb.	$^{1}H\{^{31}P\}$-NMR		^{1}H-NMR[a]		
	$\delta(CH_2)$	J_{AB}	$\delta(CH_3)$	$^{4}J_{P(V)H}$	Temp.
17a[b]	2,58 [s, 2H, $P(V)CH_2$]; 2,08, 1,72 [AB, 4H, $P(II)CH_2$]	13,2	1,19 (s, 3H)	(d) 6,0	25 °C
17b[b]	2,88 [s, 2H, $P(V)CH_2$]; 2,20 [s, 4H, $P(II)CH_2$]		1,15 (s, 3H)	(d) 6,0	60 °C
18a[c]	2,87 [s, 4H, $P(V)CH_2$]; 2,60 [s, 2H, $P(III)CH_2$]		1,44 (s, 3H)	(td) 6,2[d]	25 °C
18b[b]	2,84 [s, 4H, $P(V)CH_2$]; 2,60 [s, 2H, $P(III)CH_2$]		1,28 (s, 3H)	(t) 6,2	60 °C
19a[c]	3,00 [s, 6H, $P(V)CH_2$]		1,51 (s, 3H)	(q) 5,5	25 °C

[a] Nur Kopplungen der CH_3-Protonen mit ^{31}P. [b] 100 MHz, in D_8-THF. [c] 60 MHz, in D_7-DMF, [d] $^{4}J_{P(III)H}$ = 1,4 Hz.

wurden die Proben von 17b und 18b bei 60 °C vermessen. Erwartungsgemäß liefern die Methylgruppen von 17a,b, 18a,b und 19a in den $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR-Spektren jeweils ein Singulett. Ein solches wird auch für alle drei CH_2-Gruppen von 19a (C_{3v}-Symmetrie) beobachtet. Dagegen zeigen 17a,b und 18a,b, entsprechend einer C_s-Molekülsymmetrie, jeweils für die CH_2-Gruppe, die auf der Symmetrieebene liegt, ein Singulett und für die beiden restlichen CH_2-Gruppen ein AB-Signal (17a) oder auch ein Singulett (17b, 18a,b). Wie ein Vergleich mit 19a zeigt, lassen sich die am stärksten tieffeldverschobenen CH_2-Protonen von 17a,b und 18a,b zweifelsfrei den an Phosphor(V)-gebundenen CH_2-Gruppen zuordnen. Von den für 17a,b noch möglichen Strukturisomeren (Abb. 9) lassen sich A - D schon symmetriebedingt ausscheiden, während E, das zwar auch C_s-Symmetrie besitzt, auf Grund der gefundenen Intensitätsverhältnisse bei den CH_2-Signalen (sie sollten für E gerade umgekehrt sein) auszusondern ist. Ebenfalls auf Grund der Intensitätsverhältnisse muß auch für 18a,b das mögliche Isomere F (Abb. 9) nicht in Betracht gezogen werden.

Die ^{31}P-gekoppelten ^{1}H-NMR-Spektren von 17a,b, 18a,b und 19a liefern hinsichtlich der CH_2-Protonen Signale, die nicht mehr nach der ersten Ordnung interpretiert werden können. Auf ihre Wiedergabe wird daher verzichtet. Dagegen sind die Resonanzen der Methylprotonen nach erster Ordnung interpretierbar. Sie stützen die Strukturbestimmungen, da sie quasi ein Maß für die Zahl der Phosphor(V)atome pro Molekül darstellen (Tab. 9). In einer long-range-Kopplung spalten sie dementsprechend die Methylsignale in Dubletts (17a,b), Tripletts (18a,b) und Quartetts (19a) auf. Für 18a wird schließlich noch eine zusätzliche Kopplung mit dem Phosphor(III)atom beobachtet.

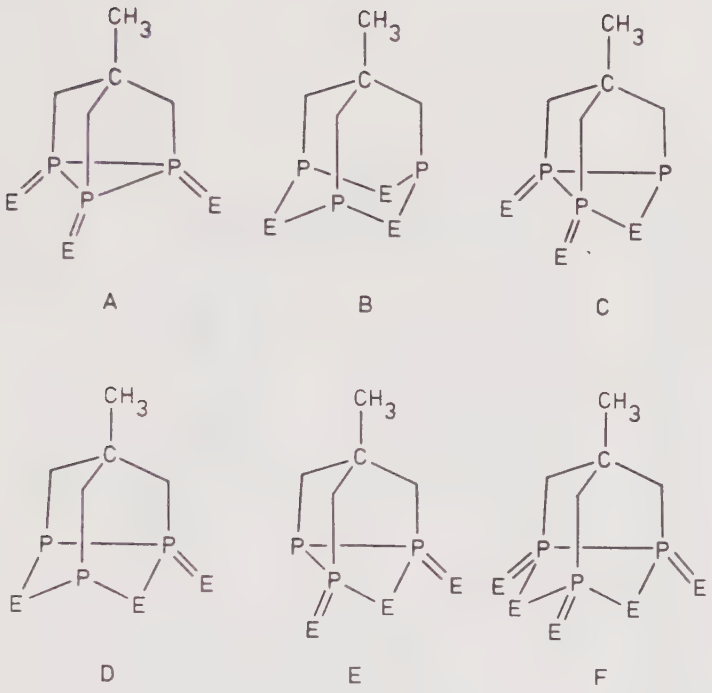


Abb. 9. Weitere mögliche Isomere von 17a,b und 18a,b (E = S, Se) (s. Text).

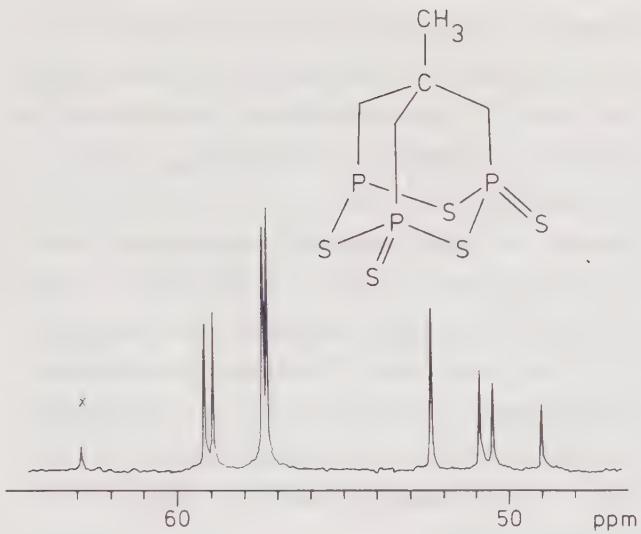
Die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 17a,b, 18a,b und 19a werden vergleichend in Tab. 10 mitgeteilt. Zur Erhöhung der Löslichkeit wurde 17b bei 54 °C vermessen. Die Verbindung 18b mußte aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit bei einer Resonanzfrequenz von 109 MHz aufgenommen werden. In Abb. 10 sind die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 18a,b abgebildet, die die jeweilige Verunreinigung an 19a,b aufweisen.

Tab. 10. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Verbindungen $CH_3C(CH_2P)_3S_2(S)$ (17a), $CH_3C(CH_2P)_3Se_2(Se)$ (17b), $CH_3C(CH_2PS)_3(S)_2$ (18a), $CH_3C(CH_2PSe)_3(Se)_2$ (18b) und $CH_3C(CH_2PS)_3(S)_3$ (19a), in THF (40 MHz, δ[a] in ppm, 85% H_3PO_4 ext., J in Hz).

Verb.	δ(P)	J_{AB}	$^2J_{PP}$	Temp.
17a	96,8 [t, 1, P(V)]; 31,6 [d, 2, P(II)]		14	25 °C
17b	37,0 [2, P(II)], 28,8 [1, P(V)] A_2B	27		54 °C
18a	58,6 [2, P(V)], 50,8 [1, P(III)] A_2B; 62,9 (s)[b]	66		25 °C
18b[c]	56,7 [t, 1, P(III)]; 1,1 [d, 2, P(V)]; 13,5 (s)[d]		73	25 °C
19a	62,9 (s)			25 °C

[a] Negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung. [b] Verunreinigt mit Spur von 19a.

[c] 109 MHz. [d] Verunreinigung an $CH_3C(CH_2PSe)_3(Se)_3$ (19b).



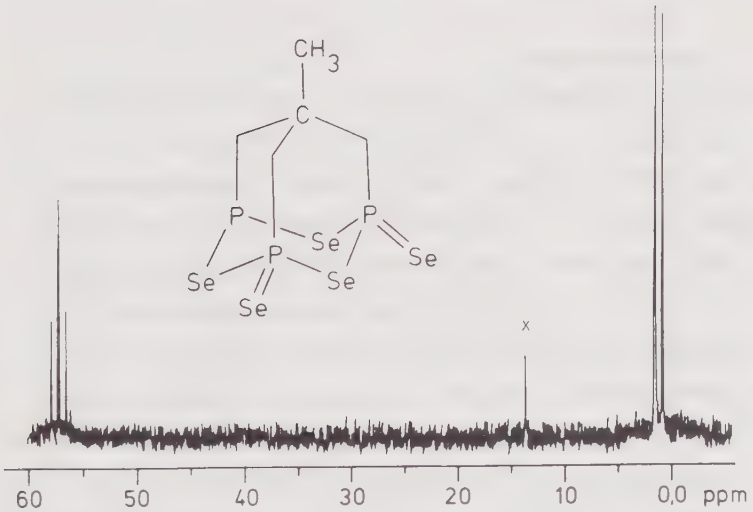


Abb. 10. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 18a und 18b. x) 19a bzw. 19b, s. Text.

Das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von 19a zeigt entsprechend dessen C_{3v}-Symmetrie nur ein Singulett. Die Verbindungen mit C_s-Symmetrie (17a,b und 18a,b) sollten AB_2- bzw. A_2B-Systeme ergeben [45]. Jedoch ist bei 17a und 18b das Verhältnis der Kopplungskonstanten (J_{AB}) zur relativen chemischen Verschiebung $[(\delta_A - \delta_B)\ \nu_o]$ so klein (< 0,1) [86], daß Spektren 1. Ordnung mit AX_2-Spin-Systemen beobachtet werden. Deshalb wird nur für 17b und 18a ein A_2B-System und für 17a und 18b eine Dublett-Triplett-Aufspaltung beobachtet. Bei den schwefelhaltigen Verbindungen 17a und 18a entsprechen die Tieffeldsignale erwartungsgemäß den Phosphor(V)atomen und die Hochfeldresonanzen den Phosphor(II)- bzw. Phosphor(III)atomen. Die homologen Selen-Verbindungen 17b, 18b zeigen, wie auch schon an anderen (P=Se)-Derivaten festgestellt [87], ein gerade umgekehrtes Verhalten.

5.2.4. Schwingungsspektren

Die Daten der Festkörper-IR- und Raman-Spektren von 17a,b, 18a,b und 19a finden sich im Experimentellen Teil. Die Zuordnung der Banden des $CH_3C(CH_2)_3$-Gerüstes (lokale C_{3v}-Symmetrie) erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildbrand und Kaufmann [74], die für ein Ringsystem mit dem gleichen C-Gerüst Zuordnungen an Hand einer Normalkoordinatenanalyse trafen; und weiterhin durch Vergleich mit den IR- und Ramandaten von 13c [45]. Allerdings werden die heute üblicheren Bezeichnungen für die einzelnen Schwingungsformen verwendet. Da die Heteronoradamantane 17a,b und die Heteroadamantane 18a,b C_s- und das Heteroadamantan 19a C_{3v}-Symmetrie besitzen, sollten in den Schwingungsspektren von 17a,b und 18a,b alle IR- und Raman-aktiven E-Banden des $CH_3C(CH_2)_3$-Gerüstes in zwei Komponenten (A' + A") aufspalten,

während die ebenfalls IR- und Raman-aktiven A_1-Banden nach A' transformieren und die inaktiven A_2-Banden als A"-Absorptionen aktiv werden. Diese Aufspaltung der E-Banden wird in der Mehrzahl der Fälle auch beobachtet. Eine genaue Rassenzuordnung (A' oder A") zu den einzelnen Banden war aber nicht möglich, da Raman-Polarisations-Messungen an der zu geringen Löslichkeit der Verbindungen (Ausnahme: 17a) scheiterten. Überraschenderweise wird diese Aufspaltung der E-Banden teilweise auch in den Schwingungsspektren des Heteroadamantans 19a gefunden. Daraus kann gefolgert werden, daß die Symmetrie seines $CH_3C(CH_2)_3$-Gerüstes im Kristall ebenfalls, wenn auch wohl nur geringfügig nach C_s erniedrigt ist. Die Zahl der ν(P=S)- und ν(P=Se)-Banden entspricht, unter Berücksichtigung der jeweiligen lokalen Symmetrie der (P_3E_n)-Ringe (E = S, Se; n = 2, 3) [17a,b und 18a,b: C_s; 19a: C_{3v}], völlig den in den Molekülen jeweils enthaltenen (P=S)- bzw. (P=Se)-Gruppen. Die Banden werden in den Erwartungsbereichen {ν(P=S): 700 - 650, ν(P=Se): 550 - 520 cm^{-1} [88]} gefunden. Sie sind bei den Schwefelverbindungen (17a - 19a) deutlich, und bei den Selenverbindungen (17b, 18b) nur wenig von den Bereichen der (P-S)- (550 - 380 cm^{-1}) bzw. (P-Se)-Valenzschwingungsbanden (490 - 250 cm^{-1}) [89, 90] abgesetzt. Die Banden, die den (P-E)-Einfachbindungen bzw. den P_3E_n-Ringschwingungen zugeordnet werden können, zeichnen sich korrelierend entweder in den IR- oder in den Raman-Spektren durch große Intensitäten aus und können so gut erkannt werden. Es müssen aber auch Kopplungen oder Überlagerungen mit den bei etwa 480, 440 und 350 cm^{-1} zu erwartenden, wenig intensiven, $\delta(CC_4)$-Banden [45] in Betracht gezogen werden. Dementsprechend kann die eine oder andere Bande in diesen Regionen auch beträchtlichen $\delta(CC_4)$-Charakter besit-

zen. In Übereinstimmung damit werden die ν(P-S)- bzw. ν(P-Se)-Banden für 17a - 19a bzw. 17b, 18b in einem größeren Streubereich gefunden als für P_4S_3 und P_4Se_3 [89, 90].

Die für 17a,b jeweils zu erwartende ν(PP)-Bande kann wegen den geringen Massenunterschieden von Phosphor und Schwefel bzw. Selen von den ν(P-S)- bzw. ν(P-Se)-Banden nicht unterschieden werden.

Ebenfalls in etwas erweiterten Streubereichen werden die δ(PSP)- (300 - 150 cm^{-1}) und δ(PSeP)-Banden (220 - 130 cm^{-1}) [89, 90] gefunden, da sie mit den in diesen Regionen zusätzlich auftretenden (CPE)- und (E=P-E)-Deformationsschwingungsbanden (E = S, Se) zusammenfallen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der gereinigte Stickstoff mit einem Sauerstoffgehalt unter 10 ppm wurde mit Molekularsieb (Porengröße 300 pm; Fa. Merck, Darmstadt), Magnesiumperchlorat und P_4O_{10} getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet, destilliert und N_2-gesättigt. C, H und N wurden mikroanalytisch bestimmt, Na flammenphotometrisch und Br nach der Schönigermethode. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert.

2. Bemerkungen zu den Messungen

Zur Aufnahme der verschiedenen Spektren wurden folgende Geräte verwendet:
IR-Spektren: Zeiss IMR 16 und 25, Perkin-Elmer 580 B. Raman-Spektren: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647,1 nm) bzw. Argonlaser (Erregerlinie 514,5 nm) der Fa. Spectra Physics. UV-Spektren: Beckman DK-2A, Quarzglasküvetten, Schichtdicke: 1,001 cm. ^{1}H-NMR-Spektren: Jeol JNM-PMX-60, Jeol JNM-C-60 HL, Jeol JNM-PS-100. ^{31}P-NMR-Spektren: Jeol JNM-PS-100, Jeol FT-JNM-GX 270. Massenspektren: Varian MAT 212 (IXE-5 Quelle, EI, FD). Thermogravimetrie: Netsch-Simultan-Thermoanalyse 429, als Bezugssubstanz reines Al_2O_3. Leitfähigkeit: Fa. WTW, Typ LF 39.

3. Ausgangsverbindungen

Nach Literaturmethoden wurden die Ausgangsverbindungen Natriumdiphenylphosphid-Dioxan [32] (für das Molverhältnis $NaP(C_6H_5)_2$: Dioxan wurde der empirische Wert 1 : 1,3 [32] übernommen), Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin [33] und $CH_3C(CH_2Br)_3$ [91] dargestellt.

4. Beschreibung der Versuche

4.1. 5-Brom-1,3-bis(diphenylphosphin)uracil (3)

2,0 g (10,5 mmol) 2 werden in 25 ml Benzol suspendiert und 2,9 ml (2,1 g, 21 mmol) Triethylamin und dann 3,9 ml (4,6 g, 21 mmol) Chlordiphenylphosphin zugegeben. Man erhitzt 4 h zum Sieden und filtriert das erkaltete Reaktionsgut ab. Der Niederschlag wird dreimal mit je 10 ml Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. bei Raumtemp. eingeengt. Das zurückbleibende Öl wird in 20 ml Benzol gelöst und mit 20 ml Pentan versetzt. Die auftretende Trübung vervollständigt sich nach 1 h Rühren zu einem dicken weißen Niederschlag. Man gibt noch 40 ml Pentan zu und läßt 1 h rühren. Sodann wird der Niederschlag abfiltriert und dreimal mit je 20 ml Pentan gewaschen. 3 löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme der aliphatischen Kohlenwasserstoffe. In protischen Lösungsmitteln zersetzt es sich schnell, in schwach protischen wie THF und CH_2Cl_2 langsam. Ebenso tritt in aprotischer Lösung und im Festzustand bei längerem Stehen durch Spuren Feuchtigkeit Zersetzung zu 4 bzw. 2 ein. Ausb.: 4,8 g (82%). Schmp.: 156 - 158 °C. - MS (bez. auf ^{81}Br, EI, 70 eV, Einlaßtemp. 100 °C, Quellentemp. 150 °C): m/z (rel.

Int.) = 560 (3%, M^+), 532 (1, M - CO), 479 (3, M - Br), 451 (9, M - CO, - Br), 375 [6, M - $P(C_6H_5)_2$], 185 [100, $P(C_6H_5)_2$].

$C_{28}H_{21}BrN_2O_2P_2$ (559,34) Ber. C 60,13 H 3,78 N 5,01

Gef. C 60,78 H 4,01 N 4,44

4.2. 5-Brom-1-diphenylphosphin-uracil (4)

a) 3,4 g (6,1 mmol) 3 werden in 35 ml heißem, handelsüblichem Aceton (Wassergehalt ca. 0,1%) gelöst. Die Lösung wird 12 h auf -19 °C gekühlt. Dabei kristallisiert 4 in farblosen Nadeln aus. Es wird abfiltriert und mit 15 ml Diethylether gewaschen. Ausb.: 700 mg (31%).

b) 3,52 g (18,4 mmol) 2 werden in 50 ml Benzol suspendiert und mit 2,57 ml (1,86 g, 18,4 mmol) Triethylamin versetzt. Dann tropft man 3,40 ml (4,06 g, 18,4 mmol) Chlordiphenylphosphin zu. Man erhitzt 4 h zum Sieden. Das entstehende Triethylammoniumchlorid wird nach Abkühlen auf Raumtemp. abfiltriert und mit 10 ml Benzol gewaschen. Das Filtrat wird auf 15 ml eingeengt und mit 30 ml Pentan versetzt. Es scheidet sich ein Öl ab, das von der überstehenden Lösung abgetrennt und mit 20 ml Diethylether versetzt wird. Hierbei entsteht ein weißer Niederschlag, der noch 1 h gerührt wird. Man filtriert diesen ab und wäscht ihn zweimal mit je 5 ml Diethylether. 4 löst sich gut in DMSO und, unter langsamer Zersetzung, in THF und CH_2Cl_2 und mäßig in Benzol und Aceton. Es ist unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 950 mg (14%). Zers.: 176 - 178 °C. - MS (bez. auf ^{81}Br, EI, 70 eV, Einlaßtemp. 120 °C, Quellentemp. 200 °C): m/z (rel. Int.) = 376 (7%, M^+), 295 (1, M - Br), 199 [1, $NP(C_6H_5)_2$], 185 [18, $P(C_6H_5)_2$], 149 [12, M - $OCNP(C_6H_5)_2$].

$C_{16}H_{12}BrN_2O_2P$ (375,16) Ber. C 51,23 H 3,22 N 7,47
Gef. C 51,48 H 3,37 N 7,52

4.3. 5-Diphenylphosphin-uracil (7a) und 5-Diphenylphosphin-uracil-Ethanol (1/1) (7b)

13,0 g (23,2 mmol) 3 werden in 30 ml THF bei Raumtemp. gelöst und bei -78 °C mit 16,6 ml (23,2 mmol) Lithium-n-butyl (15-proz. in n-Hexan) versetzt. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und fällt mit 30 ml Pentan das Lithium-Salz 6 aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit je 10 ml Pentan zweimal gewaschen. Sodann versetzt man ihn mit 50 ml H_2O und erhält eine nur unvollständige Lösung. Zu dieser tropft man langsam 77,3 ml (23,2 mmol) 0,3 M HCl und rührt die Reaktionsmischung 20 min. Dabei entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert und zweimal mit je 15 ml H_2O gewaschen wird. Man trocknet 8 h bei 50 °C i. Hochvak. Das wasserfreie Rohprodukt 7a wird dann zweimal mit je 25 ml Diethylether gründlich gewaschen, schließlich aus 40 ml Ethanol umkristallisiert. 7b kristallisiert in langen Nadeln aus. Es löst sich gut in DMSO und THF, mäßig in Ethanol und Aceton. In H_2O, CH_2Cl_2, Benzol, Diethylether und Pentan ist es unlöslich. Ausb.: 1,40 g (18%). Zers.: 241 °C. Durch Trocknen bei 130 °C i. Hochvak. wird das Ethanol aus 7b entfernt. Man erhält analysenreines 7a, das praktisch die gleichen Löslichkeiten wie 7b zeigt. 7a: Zers.: 246 °C. Thermogravimetrisch zeigt 7b die Abspaltung eines Moles Ethanol bei 100 °C.

7a: MS (EI, 70 eV, Einlaßtemp. 210 °C, Quellentemp. 150 °C): m/z (rel. Int.) = 296 (100%, M^+), 295 (18, M - H), 268 (1, M - CO), 267 (5, M - H, - CO), 252 (2, M - H, - CO, - NH), 244 (6, M - 2 CO, - H,

- NH), 219 (6, M - C_6H_5), 197 [1, $CP(C_6H_5)_2$].

$C_{16}H_{13}N_2O_2P$ (296,27) Ber. C 64,87 H 4,42 N 9,46

Gef. C 64,47 H 4,56 N 9,18

7b: Nach Abgabe des Ethanols Massenspektrum wie von 7a.

$C_{18}H_{19}N_2O_3P$ (342,34) Ber. C 63,15 H 5,59 N 8,18

Gef. C 62,00 H 5,38 N 8,18

4.4. Effekt von 7a auf klonogene Zellen der L1210-Leukämie

Der Test wurde durchgeführt in Anlehnung an die Methode von Hamburger und Salmon [92] mit einigen Modifikationen, die wie folgt beschrieben werden. Konditioniertes Medium wurde ersetzt durch McCoy-5A-Medium. Die Zahl der ausgesäten Zellen wurde auf 500 Zellen/Platte reduziert, bedingt durch die hohe Plating Efficiency der L1210-Leukämie. Die Zellen wurden mit unterschiedlichen Konzentrationen der Testsubstanz 1 h bei 37 °C inkubiert. Anschließend wurden die Zellen 2 x mit McCoy 5A gewaschen und in einer 0,3% Agar enthaltenden oberen Schicht über einer zuvor ausgegossenen 0,5% Agar enthaltenden Bodenschicht ausgegossen. In einem Parallelexperiment wurden unterschiedliche Konzentrationen der Testsubstanz der oberen Agarschicht beigemischt, um so eine kontinuierliche Inkubation der Zellen mit der Substanz zu erreichen. Die Platten wurden in einem Brutschrank bei 5% CO_2, 20% O_2 und 95% relativer Luftfeuchte 5 - 7 d bei 37 °C inkubiert. Nach dieser Zeit wurde die Anzahl der entstandenen Kolonien mit einem Durchmesser größer als 60 µm gezählt, unter Verwendung eines Invertmikroskopes. Die Ergebnisse werden angegeben als Prozentsatz der Zahl an Tumorkolonien in behandelten Platten verglichen mit einer unbehandelten Kontrolle. Der Variationskoeffizient

für wiederholte Experimente ist < 15%. Getestet wurden 7a, 1 und Doxorubicin als interne Referenzsubstanz. Aus der Dosiswirkungskurve wurde die IC_{50}, d. h. die Konzentration, die die Zahl der Kolonien auf 50% der unbehandelten Kontrolle reduziert, sowohl für kontinuierliche wie auch einstündige Inkubation bestimmt. IC_{50} der Testsubstanzen: 7a: > 10; 1: 0,38; Doxorubicin: $6 \cdot 10^{-3}$ µg/ml.

4.5. 1,3-Dideutero-5-diphenylphosphin-uracil (7c)

100 mg (0,34 mmol) 7a werden in 2 ml D_6-DMSO gelöst und mit D_2O bis zur Niederschlagsbildung versetzt. Dieser wird durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Anschließend läßt man die Lösung auf Raumtemp. abkühlen. Dabei fällt 7c in sehr feinverteilter Form an. Es wird abfiltriert und dreimal mit je 2 ml D_2O gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb.: 70 mg (69%). Schmp.: ab 220 °C, ab 240 °C Zers. - MS (EI, 70 eV, Einlaßtemp. 210 °C, Quellentemp. 150 °C): m/z (rel. Int.) = 298 (57%, M^+), 297 (100, M - H), 269 (6, M - H, - CO), 253 (2, M - H, - CO, - ND), 225 (12, M - H, - 2 CO, - ND), 221 (7, M - C_6H_5), 197 [2, $CP(C_6H_5)_2$], 149 (15, M - 2 CO, - ND, - C_6H_5).

$C_{16}H_{11}D_2N_2O_2P$ (298,3) Ber. C 64,42 H/D 5,06 (4,39) [93] N 9,39
Gef. C 64,63 H/D 4,71 N 9,35

4.6. Die Reaktion von 5-Brom-uracil (2) mit Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak - Natrium-5-brom-uracilat-Hydrat (1/1) (9b) und Natrium-5-brom-uracilat (9a)

1,20 g (52,4 mmol) Natrium werden in 250 ml flüssigem Ammoniak unter Rühren gelöst. Zu der blauen Lösung werden 6,87 g (26,2 mmol) Triphenylphosphin gegeben und bis zu seiner Auflösung gerührt. An-

schließend neutralisiert man portionsweise das $NaNH_2$ mit insgesamt 2,60 g (26,2 mmol) NH_4Br. Zu der roten Lösung von Natriumdiphenylphosphid gibt man sodann 5,00 g (26,2 mmol) 2, worauf sich die Lösung sofort entfärbt und ein weißer Niederschlag ausfällt. Man läßt das Ammoniak über Nacht bei Raumtemp. abdampfen und entfernt adsorbiertes Ammoniak durch 4 h Trocknen i. Vak. Der Niederschlag wird mit 30 ml Diethylether 1 h gerührt, abfiltriert und zweimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen. Zur Entfernung restlicher Salze wird der Niederschlag 30 min mit 30 ml Wasser gerührt, abfiltriert und zweimal mit je 25 ml Wasser nachgewaschen. Zurück bleibt weißes, mikrokristallines 9b, das 4 h i. Hochvak. getrocknet wird. 9b löst sich gut in warmem Wasser und DMSO, mäßig in kaltem Wasser, wenig in Ethanol und ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2, $CHCl_3$, THF, Benzol und Diethylether.

Bei der Umsetzung von 2 mit Natriumdiphenylphosphid im Molverhältnis 1 : 3 werden nur 1,67 g (8,73 mmol) 2 eingesetzt, und beim Aufarbeiten wird nach dem Waschen mit Wasser noch dreimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen.

Bei einem Eduktverhältnis von 2 : Natriumdiphenylphosphid : $NaNH_2$ = 2 : 1 : 1 werden 0,60 g (26,2 mmol) Natrium, 3,44 g (13,1 mmol) Triphenylphosphin und 5,00 g (26,2 mmol) 2 eingesetzt. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird lediglich, wie oben beschrieben, mit Diethylether gewaschen. Man erhält 9a als weißes, mikrokristallines Pulver. 9a ist in DMSO gut löslich, kaum löslich in Ethanol, unlöslich in CH_2Cl_2, THF, Benzol und Diethylether. 9a löst sich leicht in Wasser, fällt aber alsbald wieder als das Hydrat 9b aus.

9b: Ausb.: 4,05 g (66%). Zers.-P.: 265 - 267 °C. Thermogravimetrisch

zeigt 9b die Abspaltung eines Mols H_2O bei 195 °C. Leitfähigkeit in DMSO: V = 1848 $l \cdot mol^{-1}$; Λ = 19,96 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$.

$C_4H_4BrN_2NaO_3$ (230,99)

Ber. C 20,80 H 1,75 N 12,12 Br 34,59 Na 9,95

Gef. C 21,19 H 1,77 N 12,01 Br 34,74 Na 9,79

9a: Ausb.: 5,42 g (97%). Zers.-P.: 265 - 267 °C. Leitfähigkeit in DMSO: V = 1954 $l \cdot mol^{-1}$; Λ = 20,32 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$.

$C_4H_2BrN_2NaO_2$ (212,97) Ber. C 22,56 H 0,95 N 13,15

Gef. C 22,80 H 1,31 N 12,11

4.7. Natrium-5-brom-3-deutero-uracilat-Deuteriumoxid (1/1) (9c)

900 mg (4,2 mmol) 9a werden in 10 ml D_2O unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fällt weißes 9c aus. Es wird abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb.: 600 mg (61%). Zers.-P.: 265 °C.

$C_4HD_3BrN_2NaO_3$ (233,0) Ber. C 20,62 H/D 3,00 (1,72) [93] N 12,02

Gef. C 20,90 H/D 1,64 N 11,73

4.8. 5-Brom-1-diphenylphosphin-uracil (4)

0,95 g (4,46 mmol) 9a werden in 30 ml Benzol suspendiert und mit 0,83 ml (0,98 g, 4,46 mmol) Chlordiphenylphosphin versetzt. Man erhitzt 8 h zum Sieden. NaCl und Nebenprodukte werden abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. bei Raumtemp. abdestilliert. Der zurückbleibende Brei wird mit 20 ml Diethylether 1 h gerührt, es entsteht feinverteiltes 4, das abfiltriert und zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen wird. Ausb.: 310 mg (17%). Zers.-P.: 176 - 178 °C. - MS (bez. auf ^{81}Br, EI, 70 eV, Einlaßtemp. 120 °C, Quellentemp. 200 °C): m/z (rel. Int.) = 376 (14%, M^+), 295 (10, M - Br). -

IR (KBr): 3160, 2825 (νNH); 1703, 1677, 1607 [ν(C=O) und ν(C=C)]; 1262 (νPN); 845 cm^{-1} (γNH).

$C_{16}H_{12}BrN_2O_2P$ (375,16) Ber. C 51,23 H 3,22 N 7,47

Gef. C 53,32 H 3,36 N 6,73

4.9. 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonyl-chrom(0) (12a)

375 mg (1,70 mmol) $Cr(CO)_6$ werden in 85 ml THF unter Rühren 3 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von $Cr(CO)_5THF$ werden direkt 480 mg (1,62 mmol) 7a, gelöst in 30 ml THF, gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck bis auf 5 ml abdestilliert. Diese werden mit 25 ml CH_2Cl_2 versetzt, filtriert und 16 h bei -24 °C aufbewahrt. Es kristallisiert hellgelbes 12a aus, das abfiltriert und mit 10 ml Diethylether gewaschen wird. Zur Umkristallisation löst man 12a in 1 - 2 ml THF und versetzt mit 5 ml CH_2Cl_2. Die Verbindung kristallisiert analysenrein in farblosen, lichtempfindlichen Kristallen aus. Sie werden mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen. 12a ist gut löslich in THF und Aceton, kaum löslich in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 190 mg (24%). Zers.: ab ca. 200 °C (kontinuierliche Verfärbung). - MS (bez. auf ^{52}Cr, FD, THF): m/z = 488 (M^+), 460 (M - CO). - IR (KBr): ν(NH•••O=C) mit ν(CH) Ph u. Ur 3220 - 2750 s-m, br; ν(CO) 2065 m-st, 1988 m-st, 1941 sst + 1928 sst + 1913 sst, br; ν[C(2)=O] 1723 m-st + ν[C(4)=O] 1657 m-st + ν(C=C) Ur 1612 m; δ[N(3)H•••O=C] 1419 s-m; δ(CH) Ur 1336 s-m; δ[N(1)H•••O=C] 1246 s-m; γ(NH•••O=C) 855 s, br; δ(CrCO) 670 m-st, 652 m-st cm^{-1}. - IR (Aceton): ν(CO) 2065 m (A_1^2), 1991 s-m (B_1), 1943 sst (E) + 1925 Sch (A_1^1) cm^{-1}. - Raman (fest): ν(CH) Ph 3065 s, br; ν(CH) Ur 3000 ss, br; ν(CO) 2064 m, 1983 st, 1962 s-m, 1930 m,

1912 s; ν[C(4)=O] 1650 s, br + ν(C=C) Ur 1614 s-m; δ(CH) Ur 1337 m; ν,δ(ring) Ur 787 m; ν(CrC) 468 st, 424 s-m, 392 sst; ν(CrP) 191 m-st cm^{-1}.

$C_{21}H_{13}CrN_2O_7P$ (488,31) Ber. C 51,65 H 2,68 N 5,74
Gef. C 51,69 H 2,71 N 5,78

4.10. 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonyl-molybdän(0)-0,5 Tetrahydrofuran (12b)

283 mg (1,07 mmol) $Mo(CO)_6$ werden in 85 ml THF unter Rühren 2,5 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von $Mo(CO)_5THF$ werden direkt 302 mg (1,02 mmol) 7a, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck bis zur Trockne abdestilliert. Der gelbe Festkörper wird in 5 ml THF gelöst, die Lösung unter vermindertem Druck auf 2 ml eingeengt und mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 4 h bei -24 °C kristallisiert gelbes 12b aus, das abfiltriert und mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen wird. Zur Umkristallisation löst man 12b in 2 ml THF, engt die Lösung unter vermindertem Druck auf 1 ml ein und versetzt sie mit 7 ml CH_2Cl_2. Nach 4 h bei Raumtemp. fällt 12b analysenrein in hellgelben, lichtempfindlichen Kristallen an, die mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen werden. 12b ist gut löslich in THF und Aceton, kaum löslich in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 240 mg (44%). Zers.: ab ca. 170 °C (kontinuierliche Verfärbung). Thermogravimetrisch zeigt 12b bei 97 °C die Abspaltung von 1/2 mol THF, 1 mol CO und anschließende weitere CO-Abspaltung. - MS (bez. auf ^{98}Mo, FD, THF): m/z = 506 (M^+ - CO). - IR (KBr): ν(NH•••O=C) mit ν(CH) Ph u. Ur 3220 - 2745 s-m, br; ν(CO) 2075 st, 1993 m-st, 1965 Sch + 1932 sst, br; ν[C(2)=O] 1720 m-st +

ν[C(4)=O] 1658 m-st + ν(C=C) Ur 1611 m; δ[N(3)H•••O=C] 1420 m; δ(CH) Ur 1332 s-m; δ[N(1)H•••O=C] 1245 s-m + $\delta(CH_2$, THF) 1225 s-m, br; γ(NH•••O=C) 855 s, br; δ(MoCO) 607 m-st, 584 st cm^{-1}. - IR (Aceton): ν(CO) 2075 m (A_1^2), 1997 s-m (B_1), 1950 sst (E) + 1928 Sch (A_1^1) cm^{-1}. - Raman (fest): ν(CH) Ph 3084 ss, br, 3058 s, br; ν(CO) 2071 m, 1983 sst, 1953 ss, 1924 m; ν[C(2)=O] 1719 ss, br + ν[C(4)=O] 1640 s, br + ν(C=C) Ur 1611 s-m; δ[N(3)H•••O=C] 1416 ss; δ(CH) Ur 1333 m; ν,δ(ring) Ur 787 s-m; ν(MoC) 432 m-st, Sch + 423 st, 402 m-st, 378 s; ν(MoP) 171 m cm^{-1}.

$C_{21}H_{13}MoN_2O_7P \cdot 0{,}5\ C_4H_8O$ (568,31) Ber. C 48,61 H 3,02 N 4,93
Gef. C 48,63 H 3,07 N 4,91

4.11. 5-Diphenylphosphin-uracil-pentacarbonyl-wolfram(0) (12c)

480 mg (1,36 mmol) $W(CO)_6$ werden in 90 ml THF unter Rühren 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von $W(CO)_5$THF werden direkt 380 mg (1,28 mmol) 7a, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck bis auf 5 ml abdestilliert. Diese werden mit 15 ml CH_2Cl_2 versetzt, filtriert und 3 d bei -24 °C aufbewahrt. Die sich bildenden hellgelben Kristalle werden abfiltriert und mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Zur Umkristallisation löst man 12c in 2 ml THF und versetzt mit 5 ml CH_2Cl_2. Die Substanz fällt analysenrein in farblosen, lichtempfindlichen Kristallen an, die mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen werden. 12c ist gut löslich in THF und Aceton, kaum löslich in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 280 mg (35%). Zers.: ab ca. 220 °C (kontinuierliche Verfärbung). - MS (bez. auf ^{184}W, FD, THF): m/z = 620 (M^+), 592 (M - CO); (EI, 70 eV, Quellentemp. 100 °C, Einlaßtemp. 60 °C): m/z

(rel. Int.) = 592 (0,2%, M^+ - CO), 564 (0,3, M - 2 CO), 536 (0,1, M - 3 CO), 480 (1, M - 5 CO), 402 (0,3, M - 5 CO, - C_6H_6), 296 [2, M - $W(CO)_5$], 268 [1, M - $W(CO)_5$, - CO (Uracil)], 149 (2, HNCHCHP-Ph). - IR (KBr): ν(NH•••O=C) mit ν(CH) Ph u. Ur 3220 - 2745 s-m, br; ν(CO) 2070 m-st, 1984 m-st, 1940 st, Sch + 1925 sst + 1905 st, Sch, br; ν[C(2)=O] 1720 m-st + ν[C(4)=O] 1655 m-st + ν(C=C) Ur 1610 m-st; δ[N(3)H•••O=C] 1417 m; δ(CH) Ur 1334 m; δ[N(1)H•••O=C] 1244 m; γ(NH•••O=C) 855 s-m, br; δ(WCO) 596 m, 573 m-st cm^{-1}. - IR (Aceton): ν(CO) 2075 m (A_1^2), 1988 s-m (B_1), 1940 sst (E) + 1925 Sch (A_1^1) cm^{-1}. - Raman (fest): ν(CH) Ph 3065 s, br; ν(CH) Ur 3005 ss, br; ν(CO) 2074 m-st, 1982 st, 1963 m, 1930 m-st, 1907 s; ν[C(4)=O] 1654 s, br + ν(C=C) Ur 1616 s-m; δ[N(3)H•••O=C] 1422 ss; δ(CH) Ur 1339 m; ν, δ(ring) Ur 787 m; ν(WC) 451 sst, 438 Sch + 429 sst; ν(WP) 165 m cm^{-1}.

$C_{21}H_{13}N_2O_7PW$ (620,17) Ber. C 40,67 H 2,11 N 4,52

Gef. C 40,68 H 2,14 N 4,52

4.12. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan (13c)

19,6 ml (0,13 mol Na/ 0,36 mol K) Na/K-Legierung werden unter starkem Rühren direkt in eine auf 80 °C erwärmte Suspension von 15,1 g (0,49 mol) weißem Phosphor in 250 ml Monoglyme getropft. Nach 3 h Erhitzen bei 80 °C werden 24,7 ml (163 mmol) 1,3-Dibrom-2-brommethyl-2-methyl-propan, $CH_3C(CH_2Br)_3$, gelöst in 75 ml Monoglyme, unter Rückfluß zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren der Alkalibromide und der überschüssigen Phosphide wird das rote Filtrat zur Trockne im Vakuum eingeengt und 13c sublimativ aus dem Rückstand abgetrennt. Das gelbliche Sublimat wird aus 85 ml Heptan umkristallisiert. 13c löst sich gut

in THF, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, mäßig in Benzol, Diethylether und Heptan, kaum in Methanol und ist unlöslich in Aceton und Wasser. Ausb.: 5,26 g (19,9%), farblose Kristalle. Schmp.: 128 °C. - MS (FD, THF): m/z = 162 (M^+); (EI, 70 eV, Quellentemp. 100 °C, Einlaßtemp. 20 °C): m/z (rel. Int.) = 162 (100%, M^+), 147 (5, M - CH_3), 117 (6, M - CH_2P), 116 (5, M - CH_3, -P), 107 (5, CH_2P_3), 100 (20, M - P_2), 93 (6, P_3), 85 [11, $C(CH_2)_3P$], 75 (6, CHP_2), 69 [6, $CH_3C(CH_2)_3$], 55 [11, CH_3-$C(CH_2)_2$], 45 (6, CH_2P).

$C_5H_9P_3$ (162,05) Ber. C 37,06 H 5,60

Gef. C 37,06 H 5,58

4.13. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-pentacarbonyl-chrom(0) (14a)

455 mg (2,07 mmol) $Cr(CO)_6$ werden in 50 ml THF unter Rühren 3 h mit UV-Licht bestrahlt, die Lösung wird dann innerhalb 5 min zu 290 mg (1,79 mmol) 13c in 20 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei 20 °C zieht man das Solvens unter vermindertem Druck ab und sublimiert unumgesetztes $Cr(CO)_6$ bei 70 °C und 1 Pa heraus. Den verbleibenden Rückstand nimmt man in 5 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert von Unlöslichem ab und engt die gelbe Lösung fast zur Trockne ein. Das ausgefallene 14a wird mit 2 ml Pentan und 0,4 ml CH_2Cl_2 unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf -24 °C kristallisiert 14a analysenrein aus. Es ist gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, kaum in Diethylether und unlöslich in Pentan. Ausb.: 201 mg (32%), gelbe Kristalle. Schmp.: 100 °C. - MS (bez. auf ^{52}Cr, EI, 70 eV, Quellentemp. 100 °C, Einlaßtemp. 20 °C): m/z (rel. Int.) = 354 (17%, M^+), 214 (94, M - 5 CO sukzessiv), 162 [6, $CH_3C(CH_2P)_3$], 145 (2, CrP_3), 114 (8, CrP_2), 80 (6, CrCO), 52 (100, Cr).

$C_{10}H_9CrO_5P_3$ (354,10) Ber. C 33,92 H 2,56

Gef. C 33,95 H 2,58

4.14. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-pentacarbonyl-wolfram(0) (14b)

1,02 g (2,90 mmol) $W(CO)_6$ werden in 50 ml THF unter Rühren 3 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von $W(CO)_5THF$ werden direkt 400 mg (2,47 mmol) 13c, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird filtriert und das Solvens unter vermindertem Druck abgezogen. Aus dem festen, gelben Produkt wird bei 70 °C und 1 Pa unumgesetztes $W(CO)_6$ absublimiert. Den verbleibenden Rückstand nimmt man in 4 ml Pentan und 1 ml CH_2Cl_2 unter Erwärmen auf. Bei -24 °C kristallisiert 14b in hellgelben Nadeln aus. Es ist gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, kaum in Diethylether und unlöslich in Pentan. Ausb.: 730 mg (60,8%). Schmp.: 108 °C. - MS (bez. auf ^{184}W, EI, 70 eV, Quellentemp. 100 °C, Einlaßtemp. 80 °C): m/z (rel. Int.) = 486 (39%, M^+), 346 (78, M - 5 CO sukzessiv), 342 (39, M - 4 CO, - P, - H), 316 (43, M - 5 CO, - P, + H), 162 [91, $CH_3C(CH_2P)_3$], 100 [22, $CH_3C(CH_2)_3P$]. - IR (KBr): ν(CO) 2075 m (A_1^2), 1985 m (B_1), 1960 st, Sch + 1915 sst (E + A_1^1); ν(CC) 1076 s, 1060 s-m, 1002 s, 932 s (3 A' + A"); ν(PC) und δ(P-C-H) 782 s, 732 s, 699 s; δ(WCO) 592 m-st (E), 570 m-st (E), + $\nu(P_3)$ 560 Sch (A'); ν(WC) 456 s-m, 444 s-m (A_1 + E); $\nu(P_3)$ 408 s, 380 m-st (A' + A") cm^{-1}. - IR (CH_2Cl_2): ν(CO) 2080 m (A_1^2), 1990 Sch (B_1) + 1945 sst (E + A_1^1); δ(WCO) 595 m (E), 574 m (E); $\nu(P_3)$ 560 s-m (A') cm^{-1}. - Raman (fest): ν(CO) 2070 m-st (A_1^2), 1985 st (B_1), 1971 sst (E), 1934 sst (A_1^1); ν(CC) 1076 s, 1061 s, 930 s; ν(PC) und δ(P-C-H) 784 s, 734 s, 699 s; δ(WCO) 598 ss (E); $\nu(P_3)$ 557 m-st;

δ(WCO) 532 s (B_1 oder B_2); ν(WC) und ν(P_3) 459 m-st, 446 st, 432 m-st, 411 m-st; ν(WP) und δ(WC_2) 135 m, Sch + 123 m-st + 105 st, Sch + 93 sst cm^{-1}.

$C_{10}H_9O_5P_3W$ (485,95) Ber. C 24,72 H 1,87

Gef. C 24,82 H 1,90

4.15. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-bis[pentacarbonyl-chrom(0)] (15a)

630 mg (2,86 mmol) $Cr(CO)_6$ werden in 85 ml THF unter Rühren 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von $Cr(CO)_5THF$ werden direkt 220 mg (1,36 mmol) 13c, gelöst in 30 ml THF, gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck abgezogen. Der gelbe Rückstand wird in 25 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert, die Lösung auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt und erneut filtriert. Aus dem Filtrat wird das Rohprodukt mit 25 ml Pentan gefällt, abfiltriert und der Niederschlag in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Man filtriert, versetzt das Filtrat mit 10 ml Pentan und läßt bei -24 °C auskristallisieren. 15a fällt in Form gelber Nadeln an. Es löst sich gut in THF und Aceton, mäßig in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und ist unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 120 mg (16,2%). Schmp.: 128 °C. - MS (bez. auf ^{52}Cr, EI, 70 eV, Quellentemp. 130 °C, Einlaßtemp. 100 °C): m/z (rel. Int.) = 546 (42%, M^+), 266 (51, M - 10 CO sukzessiv), 354 [4, M - $Cr(CO)_5$], 214 [79, $CH_3C(CH_2P)_3Cr$], 166 (8, Cr_2P_2), 162 [4, CH_3-$C(CH_2P)_3$], 108 [7, $Cr(CO)_2$], 80 (10, CrCO), 52 (30, Cr). - IR (KBr): ν(CO) 2080 m (A_1^2), 2070 m (A_1^2), 2015 m (B_1), 2000 m (B_1), 1988 m-st, Sch (E) + 1948 sst (E), 1924 st (A_1^1), 1912 st (A_1^1); ν(CC) 1059 s-m + 1055 Sch, 927 s; ν(PC) 782 s, 737 s-m; δ(CrCO) 674 m (A_1), 662 Sch +

648 st, 641 st (3 E), 534 s (B_1 oder B_2); $\nu(P_3)$ 568 s-m (A'); ν(CrC) 475 m, 460 m (E + A_1); $\nu(P_3)$ 412 s, 392 s (A' + A") cm^{-1}. - IR (CH_2Cl_2): ν(CO) 2080 m (A_1^2), 2070 m-st (A_1^2), 1982 sst (E), 1962 sst (E) + 1945 Sch (A_1^1) + 1920 Sch (A_1^1); δ(CrCO) 672 st, Sch (E) + 665 st (E) + 652 st (E), 540 s (B_1 oder B_2); $\nu(P_3)$ 570 s (A'); ν(CrC) 478 s-m, 460 m (E + A_1) cm^{-1}. - Raman (fest): ν(CO) 2082 s-m (A_1^2), 2065 m (A_1^2), 2022 Sch (B_1) + 2006 sst (B_1), 1983 m-st (E), 1963 Sch + 1954 m-st (E + A_1^1), 1923 s-m (A_1^1); ν(CC) 1079 s, 1064 ss, 1033 ss, 930 ss (3 A' + A"); ν(PC) 784 s, 740 s, 722 s (2 A' + A"); δ(CrCO) 680 s, 661 s, 645 s + 639 Sch (A_1 + 3 E), 542 s (B_1 oder B_2); $\nu(P_3)$ 570 m-st (A'); ν(CrC) 473 m, 453 m (E + A_1); $\nu(P_3)$ 414 m, Sch + 394 st (A' + A"); ν(CrP) 200 Sch + 193 m; $\delta(CrC_2)$ 115 sst + 100 m, Sch cm^{-1}.

$C_{15}H_9Cr_2O_{10}P_3$ (546,14) Ber. C 32,99 H 1,66

Gef. C 32,97 H 1,62

4.16. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-bis[pentacarbonyl-wolfram(0)] (15b)

1,23 g (3,50 mmol) $W(CO)_6$ werden in 85 ml THF unter Rühren 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von $W(CO)_5$THF werden direkt (1,67 mmol) 13c, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert, die Lösung auf ca. 10 ml eingeengt und erneut filtriert. Aus dem Filtrat kristallisieren bei -24 °C 500 mg gelbes Rohprodukt aus. Dieses wird in 3 ml heißem CH_2Cl_2 gelöst. Bei -24 °C kristallisiert gelbes 15b aus. Es ist gut löslich in THF und Aceton, mäßig in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 300 mg (22,2%). Schmp.:

150 - 151 °C. - MS (bez. auf ^{184}W, EI, 70 eV, Quellentemp. 100 °C, Einlaßtemp. 40 °C): m/z (rel. Int.) = 810 (89%, M^+), 530 (89, M - 10 CO sukzessiv), 528 (89, M - 9 CO, - P, + H), 526 (55, M - 9 CO, - P, - H), 514 [23, M - $W(CO)_4$], 500 (66, M - 10 CO, - P, + H), 498 (34, M - 10 CO, - P, - H), 486 [66, M - $W(CO)_5$], 346 [70, M - $W(CO)_5$, - 5 CO sukzessiv], 342 [45, M - $W(CO)_5$, - 4 CO, - P, - H], 316 [34, M - $W(CO)_5$, - 5 CO, - P, + H], 162 [77, $CH_3C(CH_2P)_3$]. - IR (KBr): ν(CO) 2080 m-st (A_1^2), 2070 m-st (A_1^2), 2015 m, Sch (B_1) + 1998 st (B_1), 1980 sst (E) + 1965 sst (E) + 1940 sst (A_1^1) + 1910 sst (A_1^1) breit; ν(CC) 1065 s-m, 1058 s-m, 999 s, 929 s-m (3 A' + A"); ν(PC) 782 s, 738 s, 719 s (2 A' + A"); δ(WCO) 592 m, 569 m-st und ν(P_3) 560 Sch; ν(WC) und ν(P_3) 444 s, 409 s, 378 m-st cm^{-1}. - IR (CH_2Cl_2): ν(CO) 2090 m (A_1^2), 2080 m (A_1^2), 1998 m (B_1), 1964 sst (E), 1942 sst (E); δ(WCO) 593 m, 571 m (2 E) cm^{-1}. - Raman (fest): ν(CO) 2081 s-m (A_1^2), 2072 m (A_1^2), 1996 m-st (B_1), 1983 st (B_1), 1966 s-m (E), 1948 s-m (E), 1925 m (A_1^1), 1912 m (A_1^1); ν(CC) 1080 s, 1066 s, 995 ss, 930 s (3 A' + A"); ν(PC) 786 s, 741 s, 723 s (2 A' + A"); δ(P-C-H) 700 ss; ν(P_3) 572 m-st (A'); δ(WCO) 529 s (B_1 oder B_2); ν(WC) und ν(P_3) 479 m, 460 Sch + 446 sst, 435 Sch + 420 m-st, 408 m; ν(WP) und δ(WC_2) 161 m, 128 m-st, Sch + 112 sst cm^{-1}.

$C_{15}H_9O_{10}P_3W_2$ (809,85) Ber. C 22,25 H 1,12

Gef. C 22,26 H 1,12

4.17. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-tris[pentacarbonyl-chrom(0)] (16a)

1,17 g (5,32 mmol) $Cr(CO)_6$ werden in 90 ml THF unter Rühren 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von $Cr(CO)_5$THF werden direkt 280 mg

(1,73 mmol) 13c, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert, die Lösung auf 10 ml eingeengt und mit 20 ml Pentan versetzt. 16a fällt dabei als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus. 16a ist mäßig löslich in THF und Aceton, kaum in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 100 mg (7,8%). Zers.: ab 200 °C. - MS (bez. auf ^{52}Cr, EI, 70 eV, Quellentemp. 150 °C, Einlaßtemp. 150 °C): m/z (rel. Int.) = 738 (22%, M^+), 546 [19, M - $Cr(CO)_5$], 354 [5, M - 2 $Cr(CO)_5$], 318 (37, M - 15 CO sukzessiv), 266 [52, $CH_3C(CH_2P)_3Cr_2$], 249 (2, Cr_3P_3), 218 (18, Cr_3P_2), 214 [100, $CH_3C(CH_2P)_3Cr$], 187 (2, Cr_3P), 166 (10, Cr_2P), 162 [14, $CH_3C(CH_2P)_3$], 104 (5, Cr_2), 80 (6, CrCO), 52 (43, Cr). - IR (KBr): ν(CO) 2085 m (A_1^2), 2065 st (A_1^2), 2020 Sch + 2000 m, Sch + 1980 m-st, Sch + 1950 st, Sch + 1940 sst, Sch + 1920 sst (2 B_1 + 2 E + 2 A_1^1); ν(CC) 1078 ss, 1061 s-m, 930 s (2 A_1 + E); ν(PC) 738 s-m; δ(CrCO) 672 m, Sch + 668 m-st + 662 m-st, Sch, 643 st (A_1 + 3 E); ν(P_3) 571 s (A_1); δ(CrCO) 544 s (B_1 oder B_2); ν(CrC) 481 m-st, 458 m-st; ν(P_3) 410 s, 390 ss cm^{-1}. - IR (CH_2Cl_2): ν(CO) 2080 s-m (A_1^2), 2065 m-st (A_1^2), 1995 s-m, Sch + 1964 sst + 1950 st, Sch + 1920 s, Sch (B_1 + 2 E + A_1^1); δ(CrCO) 670 m-st, 660 m-st, 650 m-st (3 E) cm^{-1}. - Raman (fest): ν(CO) 2082 s-m (A_1^2), 2067 m (A_1^2), 1994 m-st (B_1), 1967 s (E), 1940 Sch + 1928 s-m (2 A_1^1); ν(PC) 737 s, 715 s (A_1 + E); δ(CrCO) 675 s, 660 s, 540 s; ν(P_3) 571 st (A_1); ν(CrC) und ν(P_3) 479 sst + 458 m, Sch, 417 m, 395 st; ν(CrP) 198 m-st und δ(CrC_2) 155 m, 120 sst, 100 sst cm^{-1}.

$C_{20}H_9Cr_3O_{15}P_3$ (738,19) Ber. C 32,54 H 1,23

Gef. C 32,52 H 1,22

4.18. 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptan-tris[pentacarbonyl-wolfram(0)] (16b)

1,9 g (5,4 mmol) $W(CO)_6$ werden in 85 ml THF unter Rühren 5 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von $W(CO)_5THF$ werden direkt 270 mg (1,67 mmol) 13c, gelöst in 25 ml THF, gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck abgezogen. Der gelbe Rückstand wird in 35 ml warmen THF gelöst. Nach Abkühlen auf -24 °C wird filtriert, das Filtrat auf 15 ml eingeengt und Ausgefallenes durch Erhitzen gelöst. Bei -24 °C kristallisiert 16b als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus. Er wird mit 10 ml Diethylether gewaschen. 16b ist mäßig löslich in THF und Aceton, kaum in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und unlöslich Diethylether und Pentan. Ausb.: 1,0 g (53%). Zers.: ab 198 °C. - MS (bez. auf ^{184}W, EI, 70 eV, Quellentemp. 150 °C, Einlaßtemp. 140 °C): m/z (rel. Int.) = 1134 (17%, M^+), 810 [6, M - $W(CO)_5$], 714 (18, M - 15 CO sukzessiv), 710 (26, M - 14 CO, - P, - H), 682 (10, M - 15 CO, - P, - H), 530 [16, M - $W(CO)_5$, - 10 CO sukzessiv], 528 [46, M - $W(CO)_5$, - 9 CO, - P, + H], 526 [21, M - $W(CO)_5$, - 9 CO, - P, - H], 500 [8, M - $W(CO)_5$, - 10 CO, - P, + H], 486 [6, M - 2 $W(CO)_5$], 374 [7, M - 2 $W(CO)_5$, - 4 CO sukzessiv], 265 {100, $[CH_3C(CH_2P)_3W_2]^{2+}$}, 162 [14, $CH_3C(CH_2P)_3$]. - IR (KBr): ν(CO) 2085 m (A_1^2), 2070 st (A_1^2), 2010 m, Sch + 1996 m-st, Sch + 1980 st, Sch + 1947 sst (2 B_1 + 2 E), 1930 Sch + 1910 sst (2 A_1^1); ν(CC) 1056 s-m, 992 s, 925 s-m (2 A_1 + E); ν(PC) 778 ss, 733 s (A_1 + E); δ(P-C-H) 710 ss (E); δ(WCO) 590 m, 564 m-st; ν(WC) und ν(P_3) 479 s-m, 439 s, 404 s-m, 380 m cm^{-1}. - IR (CH_2Cl_2): ν(CO) 2095 s-m (A_1^2), 2080 st (A_1^2), 2000 m, Sch + 1965 sst, 1950 sst (B_1 + 2 E); δ(WCO) 590 m, 569 m; ν(WC) 480 s-m, 436 s-m cm^{-1}. - Raman (fest): ν(CO) 2088 s-m (A_1^2),

2074 m-st (A_1^2), 2003 m (B_1), 1988 st (B_1), 1967 s (E), 1945 s-m (E), 1933 s-m (A_1^1), 1919 m (A_1^1); ν(CC) 1078 s, 1066 s, 931 ss (2 A_1 + E); ν(PC) 785 s, 739 s (A_1 + E); δ(P-C-H) 715 s (E); δ(WCO) und ν(P_3) 582 m-st, 572 m-st; δ(WCO) 534 s (B_1 oder B_2); ν(WC) und ν(P_3) 480 st, 446 sst, 423 m, 406 m; ν(WP) und δ(WC_2) 172 m, 122 m-st, 90 m-st cm^{-1}.

$C_{20}H_9O_{15}P_3W_3$ (1133,75) Ber. C 21,19 H 0,80

Gef. C 21,19 H 0,83

4.19. Versuche zur Darstellung von $CH_3C(CH_2P)_3[Mo(CO)_5]_n$ (n = 1 - 3)

In Analogie zur Darstellung der Chromkomplexe 14a, 15a und 16a wurde versucht die homologen Molybdän-Derivate zu synthetisieren. Es wurden nur Gemische erhalten (s. Allgemeiner Teil).

4.20. 5-Methyl-2,8-dithia-1,3,7-triphosphatricyclo[3.3.1.$0^{3,7}$]nonan-1-sulfid (17a)

829 mg (5,11 mmol) 13c und 492 mg (15,3 mmol) Schwefel (1/8 S_8) werden im evakuierten Einschlußrohr 16 h auf 200 °C erhitzt. Das farblose Reaktionsprodukt, das teils kristallin, teils als unterkühlte Schmelze anfällt, wird in 13 ml THF bei 60 °C gelöst. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur beginnt bereits 17a auszukristallisieren. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird 15 h auf -24 °C gekühlt. Die farblosen, stark lichtbrechenden Kristalle werden abfiltriert und mit 5 ml Diethylether gewaschen. 17a ist gut löslich in THF und Dimethylformamid, mäßig löslich in Aceton und CS_2, kaum löslich in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und unlöslich in Heptan und Diethylether. Ausb.: 700 mg (53%). Schmp.: 182 °C. - MS (EI, 70 eV, Einlaßtemp. 120 °C): m/z (rel. Int.) = 258 (100%, M^+), 243 (4, M - CH_3), 162

(13, M - 3 S sukzessiv), 117 [12, $CH_3C(CH_2P)_2$], 63 (14, PS). - IR (CsI): $\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$ 2960 Sch + 2950 s-m, 2920 s-m, 2900 s, 2880 s-m, 2865 s, 2820 ss, 2790 ss, 2760 ss (5 A' + 4 A"); $\delta(CH_3)$ 1456 s-m, 1448 m (A' + A"); $\delta(CH_2)$ 1410 m, 1386 m, 1380 m (2 A' + A"); $\delta(CH_3)$ 1377 m (A'); $\gamma(CH_2)$ 1270 s-m + 1265 Sch, 1256 s (2 A' + A"); $\rho(CH_3)$ 1204 m-st, 1194 m (A' + A"); $\nu(CC)$ 1096 s-m, 1077 m-st, 1058 s, 943 s (3 A' + A"); $\rho(CH_2)$ 850 s-m, 838 m-st, 800 m-st (2 A' + A"); $\nu(PC)$ 738 s-m, 716 s-m, 696 s (2 A' + A"); $\nu(P=S)$ 671 sst (A'); $\nu(P-S)$ und $\nu(PP)$ 517 m-st, 452 st, 432 m-st, 383 s-m (3 A' + 2 A"); $\delta(CC_4)$ 354 s; $\delta(CPS)$, $\delta(PSP)$ und $\delta(S=P-S)$ 306 s, 276 ss, 250 s, 222 s-m cm^{-1}. - IR (THF): $\nu(PC)$ 737 s, 716 m; $\nu(P=S)$ 682 sst; $\nu(P-S)$ und $\nu(PP)$ 550 s, 519 sst, 461 m-st, 438 s-m, 390 s cm^{-1}. - Raman (fest): $\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$ 2953 s-m + 2942 Sch, 2925 m, 2897 m, 2880 m, 2866 s-m, 2816 ss, 2792 ss, 2740 ss; $\delta(CH_3)$ 1450 s; $\delta(CH_2)$ 1412 ss, 1384 s; $\gamma(CH_2)$ 1271 s; $\rho(CH_3)$ 1206 ss; $\nu(CC)$ 1077 s, 1058 ss, 949 ss; $\rho(CH_2)$ 856 ss, 839 ss, 800 s; $\nu(PC)$ 736 ss, 716 s; $\nu(P=S)$ 675 m; $\nu(P-S)$ und $\nu(PP)$ 517 s-m, 455 sst, 435 st, 384 m-st; $\delta(CC_4)$ 359 ss; $\delta(CPS)$, $\delta(S=P-S)$ und $\delta(PSP)$ 302 m, 257 st, 247 s-m, 230 s-m, 184 s, 164 s-m, 145 s cm^{-1}. - Raman (THF): $\nu(PC)$ 718 s-m (p) (A'); $\nu(P-S)$ und $\nu(PP)$ 462 s-m (p) (A'), 439 sst (p) (A'), 381 m (p) (A'); $\delta(S=P-S)$ und $\delta(PSP)$ 304 m-st (p) (A'), 258 m (dp) (A") cm^{-1}.

$C_5H_9P_3S_3$ (258,23) Ber. C 23,26 H 3,51

Gef. C 23,33 H 3,58

4.21. 5-Methyl-2,8-diselena-1,3,7-triphosphatricyclo[3.3.1.$0^{3,7}$]-nonan-1-selenid (17b)

376 mg (2,32 mmol) 13c und 550 mg (6,96 mmol) graues Selen werden

16 h auf 200 °C erhitzt. Das gelbgrüne Reaktionsprodukt wird in 30 ml THF bei 60 °C gelöst, noch heiß filtriert und nach Abkühlen 7 d bei -24 °C aufbewahrt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird abfiltriert. Man erhält 460 mg Rohprodukt. Dieses wird in 10 ml siedendem Dioxan gelöst und die Lösung 15 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die anfallenden gelben Kristalle von 17b werden abfiltriert und mit 5 ml Diethylether gewaschen. 17b ist mäßig löslich in THF und Dioxan, kaum löslich in Dimethylformamid, Aceton, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und unlöslich in CS_2 und Diethylether. Ausb.: 340 mg (37%). Schmp.: 172 °C. - MS (bez. auf ^{80}Se, FD, THF): m/z (rel. Int.) = 804 (27%, M_2^+), 562 (13, M + 2 Se), 482 (27, M + Se), 402 (100, M). - MS (bez. auf ^{80}Se, EI, 70 eV, Einlaßtemp. 150 °C): m/z (rel. Int.) = 402 (7%, M^+), 322 (97, M - Se), 242 (22, M - 2 Se), 211 (5, M - 2 Se, - P), 162 (100, M - 3 Se), 111 (29, PSe), 100 [22, $CH_3C(CH_2)_3P$]. - IR (CsI): $\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$ 2960 s, 2945 m, 2925 m, 2905 m, 2860 s, 2865 s, 2855 s-m, 2810 ss, 2780 ss (3 A' + 4 A"); $\delta(CH_3)$ 1455 Sch + 1441 m-st (A' + A"); $\delta(CH_2)$ 1410 m-st, 1387 m-st + 1370 Sch (2 A' + A"); $\delta(CH_3)$ 1368 m (A"); $\gamma(CH_2)$ 1265 s + 1258 s, Sch (A' + A"); $\rho(CH_3)$ 1202 st + 1196 m-st, Sch (A' + A"); $\nu(CC)$ 1094 m, 1072 m-st, 1049 s, 939 s-m (3 A' + A"); $\omega(CH_2)$ 849 m, 830 m-st, 798 st (2 A' + A"); $\nu(PC)$ 767 s, 721 m, 708 s-m (2 A' + A"); $\nu(P{=}Se)$ 541 sst (A'); $\nu(P\text{-}Se)$ und $\nu(PP)$ (3 A' + 2 A") und $\delta(CC_4)$ 482 st, 433 m, 407 m, 391 m, 340 st; $\delta(CC_4)$ 372 s, 355 s (A' + A"); $\delta(CC_4)$ 277 s (A') cm^{-1}. - IR (THF): $\nu(P{=}Se)$ 551 m-st; $\nu(P\text{-}Se)$, $\nu(PP)$ und $\delta(CC_4)$ 488 s-m, 440 s, 410 s, 395 ss, 340 s cm^{-1}. - Raman (fest): $\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$ 2965 ss, 2945 ss, 2929 s-m, 2907 s, 2882 s-m, 2868 s, $\delta(CH_3)$ 1445 s; $\delta(CH_2)$, 1414 ss, 1388 s; $\delta(CH_3)$ 1375 ss, $\gamma(CH_2)$ 1267 s, br; $\rho(CH_3)$ 1200 ss; $\nu(CC)$

1096 ss, 1077 s, 1050 s; $\rho(CH_2)$ 852 ss, 827 ss, 798 ss; ν(PC) 750 ss, 722 s, 710 s-m; ν(P=Se) 538 s; ν(PP) 488 s-m; $\delta(CC_4)$ 435 ss, 409 s; ν(P-Se) 392 m; $\delta(CC_4)$ 374 s; ν(P-Se) 359 sst, 339 m-st; $\delta(CC_4)$ 294 s, 281 s-m; ν(P-Se) 250 m-st; δ(CPSe), δ(PSeP) und δ(Se=P-Se) 206 s, 175 st, 157 m-st, 132 m cm^{-1}.

$C_5H_9P_3Se_3$ (398,93) Ber. C 15,05 H 2,27
Gef. C 15,05 H 2,26

4.22. 7-Methyl-2,4,9-trithia-1,3,5-triphosphatricyclo[3.3.1.$1^{3,5}$]-decan-1,3-disulfid (18a)

350 mg (2,16 mmol) 13c und 346 mg (10,8 mmol) Schwefel (1/8 S_8) werden im evakuierten Einschlußrohr 16 h auf 200 °C erhitzt. Das farblose Reaktionsprodukt ist größtenteils kristallin; es wird in 20 ml 90 °C heißem Dioxan gelöst, noch warm filtriert und 15 h bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die anfallenden farblosen Kristalle von 18a (270 mg) werden abfiltriert und mit 5 ml Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird auf 5 ml eingeengt, Ausgefallenes durch Erhitzen gelöst und 15 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man erhält weitere 170 mg an 18a, die mit 5 ml Diethylether gewaschen werden. 18a ist gut löslich in THF und Dimethylformamid, mäßig löslich in Dioxan und Aceton, kaum löslich in CS_2, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ und unlöslich in Diethylether. Ausb.: 440 mg (63%). Schmp.: 240 °C. - MS (EI, 70 eV, Einlaßtemp. 110 °C): m/z (rel. Int.) = 322 (100%, M^+), 194 (63, M - 4 S sukzessiv), 163 [6, $CH_3C(CH_2)_3P_2S$], 117 [17, $CH_3C(CH_2P)_2$], 63 (51, PS). - IR (CsI): $\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$ 2955 m, 2920 m, 2905 s-m, 2880 m, 2870 s-m; $\delta(CH_3)$ 1449 st; $\delta(CH_2)$ 1399 m-st, 1375 m-st; $\delta(CH_3)$ 1368 m-st (A'); $\gamma(CH_2)$ 1283 s, Sch + 1279 s-m (A' + A"); $\rho(CH_3)$ 1225 m-st; ν(CC) 1127 m,

1098 st, 1041 s, 960 m (3 A' + A"); $\rho(CH_2)$ 848 st, 831 m-st; ν(PC) 762 s-m, 745 s-m, 707 m-st (2 A' + A"); ν(P=S) 680 Sch + 670 sst (A' + A"); ν(P-S) 552 st, 530 m-st, 500 st, 449 st, 421 m, 400 s (3 A' + 3 A"); $\delta(CC_4)$ 338 s; δ(CPS), δ(S=P-S) und δ(PSP) 310 ss, 289 m, 230 s-m, 207 s-m, 198 m cm^{-1}. - IR (THF): ν(PC) 760 s-m, 742 s, 711 m-st; ν(P=S) 682 Sch + 675 sst; ν(P-S) 549 st, 528 m, 497 m-st, 450 m-st, 439 m, 423 s-m cm^{-1}. - Raman (fest): $\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$ 2956 m, 2922 m-st, 2907 m, 2882 st + 2870 Sch; $\delta(CH_3)$ 1447 s; $\delta(CH_2)$ 1403 ss; $\delta(CH_3)$ 1370 s-m; $\gamma(CH_2)$ 1276 ss; ν(CC) 1125 ss, 1099 s, 1043 s, 964 ss; $\rho(CH_2)$ 829 s; ν(PC) 765 s, 745 s, 706 m; ν(P=S) 676 m, 662 s-m, Sch; ν(P-S) 545 s, 530 ss, 498 ss, 450 ss, br, 422 s-m, 400 sst; $\delta(CC_4)$ 339 s; δ(CPS), δ(PSP) und δ(S=P-S) 315 ss, 298 s-m, 285 m-st, 233 st, 177 m-st, 207 s-m, 193 s-m, 136 st cm^{-1}.

$C_5H_9P_3S_5$ (322,35) Ber. C 18,63 H 2,81

Gef. C 18,62 H 2,82

4.23. 7-Methyl-2,4,9-triselena-1,3,5-triphosphatricyclo[3.3.1.$1^{3,5}$]-decan-1,3-diselenid (18b)

316 mg (1,95 mmol) 13c und 923 mg (11,7 mmol) graues Selen werden im evakuierten Einschlußrohr 8 h auf 200 °C erhitzt. Das uneinheitliche, schwarzgrüne Reaktionsprodukt wird mit 90 ml siedendem THF behandelt und noch heiß von Ungelöstem abfiltriert. Das Filtrat wird auf 10 - 15 ml eingeengt. Dabei fällt 18b als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit 5 ml Diethylether gewaschen wird. 18b löst sich kaum in THF und Dimethylformamid und ist unlöslich in Aceton, CS_2, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und Diethylether. Ausb.: 580 mg (47%). Schmp.: 260 °C, dunkelrote Schmelze. - MS (bez. auf ^{80}Se,

FD, THF): m/z = 562 (M^+). - MS (bez. auf ^{80}Se, EI, 70 eV, Einlasstemp. 200 °C): m/z (rel. Int.) = 562 (15%, M^+), 152 (100, M - 5 Se sukzessiv), 160 (10, Se_2), 111 (50, PSe). - IR (CsI): $\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$, 2950 m, 2910 m, 2890 s-m, 2855 m, 2660 Sch; $\delta(CH_3)$ 1447 m-st; $\delta(CH_2)$, 1394 m-st; $\delta(CH_2)$ und $\delta(CH_3)$ 1370 st; $\gamma(CH_2)$ 1277 s, 1266 ss (A' + A"); $\rho(CH_3)$ 1230 m-st, Sch, 1220 m-st (A' + A"); $\nu(CC)$ 1130 m, 1096 st, 1030 ss, 958 m (3 A' + A"); $\rho(CH_2)$ 841 st, 834 st, 821 st (2 A' + A"); $\nu(PC)$ 763 ss, 742 s, 727 s-m, 683 s (2 A' + A"); $\nu(P=Se)$, 55? st, 521 sst (A' + A"); $\nu(P-Se)$, 473 st, 447 st, 413 Sch + 407 m-st, 356 st + 331 s, Sch, 270 m (3 A' + 3 A"); $\delta(CPSe)$, $\delta(Se=P-Se)$, und $\delta(PSeP)$ 245 ss, 223 s-m, 192 s cm^{-1}. - IR (THF): $\nu(P=Se)$, 562 s-m, 537 m; $\nu(P-Se)$ 480 s, 450 s, 408 s cm^{-1}. - Raman (fest): $\nu(CH_3)$, und $\nu(CH_2)$ 2953 s, 2918 s, 2912 s, 2895 s, 2872 s-m, 2860 s-m; $\delta(CH_3)$, 1445 ss; $\delta(CH_2)$ 1398 ss; $\delta(CH_3)$ 1372 s; $\gamma(CH_2)$ 1282 ss, 1272 ss; $\rho(CH_3)$ 1235 ss; $\nu(CC)$ 1134 ss, 1098 s, 1033 s, 962 ss; $\rho(CH_2)$, 838 ss, 822 s + 805 Sch; $\nu(PC)$ 766 ss, 730 s, 692 s; $\nu(P=Se)$, 548 s-m, 518 s-m; $\nu(P-Se)$ 475 s, 445 s-m; $\delta(CC_4)$? 419 s, 406 s; $\nu(P-Se)$, 343 m, 335 m-st, 279 st + 271 m, Sch; $\delta(CPSe)$, $\delta(Se=P-Se)$ und $\delta(PSeP)$, 220 s, 192 m, 155 m-st, 147 sst, 130 m, 120 m-st, 110 m cm^{-1}.

$C_5H_9P_3Se_5$ (556,85) Ber. C 10,79 H 1,63

Gef. C 10,76 H 1,62

4.24. 7-Methyl-2,4,9-trithia-1,3,5-triphosphatricyclo[3.3.1.$1^{3,5}$]-decan-1,3,5-tri(selenid) (13g)

626 mg (3,86 mmol) 13c und 743 mg (23,2 mmol) Schwefel (1/3 S_8) werden im evakuierten Einschlußrohr 6 h auf 200 °C erhitzt. Das uneinheitliche Reaktionsprodukt weist Farbtöne zwischen hellgelb über orau-

bis schwarz auf. Es wird mit 20 ml siedendem THF behandelt und von Ungelöstem abfiltriert. Das Filtrat wird auf 3 ml eingeengt. Dabei fällt 19a in Form farbloser, sehr feiner Kristalle an. Sie werden abfiltriert und mit 5 ml Diethylether gewaschen. 19a ist gut löslich in THF und Dimethylformamid, mäßig löslich in Aceton, kaum löslich in CS_2 und unlöslich in CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und Diethylether. Ausb.: 680 mg (50%). Schmp.: 299 °C. - MS (EI, 70 eV, Einlaßtemp. 150 °C): m/z (rel. Int.) = 354 (100%, M^+), 211 (9, M - 4 S, - CH_3), 194 (22, M - 5 S sukzessiv), 163 [16, $CH_3C(CH_2)_3P_2S$], 162 (3, M - 6 S), 117 [10, $CH_3C(CH_2P)_2$], 63 (40, PS). - IR (CsI): $\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$ 2960 s, 2920 m, 2880 m; $\delta(CH_3)$ 1455 m-st, 1450 m-st (A' + A"); $\delta(CH_2)$ 1401 m-st, 1386 m (A' + A"); $\delta(CH_2)$ und $\delta(CH_3)$ 1377 st; $\gamma(CH_2)$ 1280 m, 1266 m-st (A' + A"); $\rho(CH_3)$ 1222 st; $\nu(CC)$ 1112 ss, 1094 st, 1039 ss, 963 m-st (3 A' + A"); $\rho(CH_2)$ 850 st, 830 st (A' + A"); $\nu(PC)$ 778 s, 760 m-st, 733 m (2 A' + A"); $\nu(P=S)$ 700 m-st, Sch + 675 sst + 665 Sch (2 A' + A"); $\nu(P-S)$ 544 st, 527 st + 500 Sch + 480 Sch, 445 st, 427 st, 392 m (3 A' + 3 A"); $\delta(CPS)$, $\delta(S=P-S)$ und $\delta(PSP)$ 316 m, 286 m-st, 224 s, 209 m, 196 s-m cm^{-1}. - IR (THF): $\nu(PC)$ 765 m, 738 s (A_1 + E); $\nu(P=S)$ 710 s-m, 680 sst (A_1 + E); $\nu(P-S)$ 545 sst + 530 m, Sch (E); $\nu(P-S)$ 447 st (A_1); $\nu(P-S)$ 429 m + 422 Sch (E) cm^{-1}. - Raman (fest): $\nu(CH_3)$ und $\nu(CH_2)$ 2960 s-m, 2920 m-st, 2877 m-st; $\delta(CH_3)$ 1450 s; $\delta(CH_2)$ 1405 ss; $\delta(CH_3)$ 1378 s; $\gamma(CH_2)$ 1267 s; $\nu(CC)$ 1093 ss, 1036 s; $\rho(CH_2)$ 826 s; $\nu(PC)$ 733 s-m; $\nu(P=S)$ 696 m, 668 s, br; $\nu(P-S)$ 540 ss, 500 ss, 442 ss, 424 ss, 392 m-st; $\delta(CPS)$, $\delta(S=P-S)$ und $\delta(PSP)$ 285 m, 225 st, 206 s-m, 197 m, 141 sst cm^{-1}.

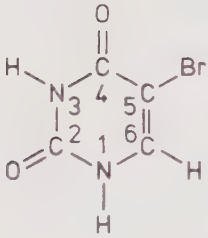
$C_5H_9P_3S_6$ (354,41) Ber. C 16,95 H 2,56

Gef. C 16,95 H 2,55

Z U S A M M E N F A S S U N G

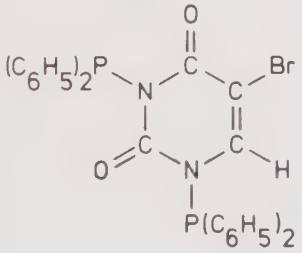
1. Beiträge zur Chemie diphenylphosphinsubstituierter Uracile

Setzt man 5-Brom-uracil (2) mit Chlordiphenylphosphin und Triethylamin im Molverhältnis 1 : 2 : 2 um, so erhält man entsprechend Gl. (1) 5-Brom-1,3-bis(diphenylphosphin)uracil (3).



2

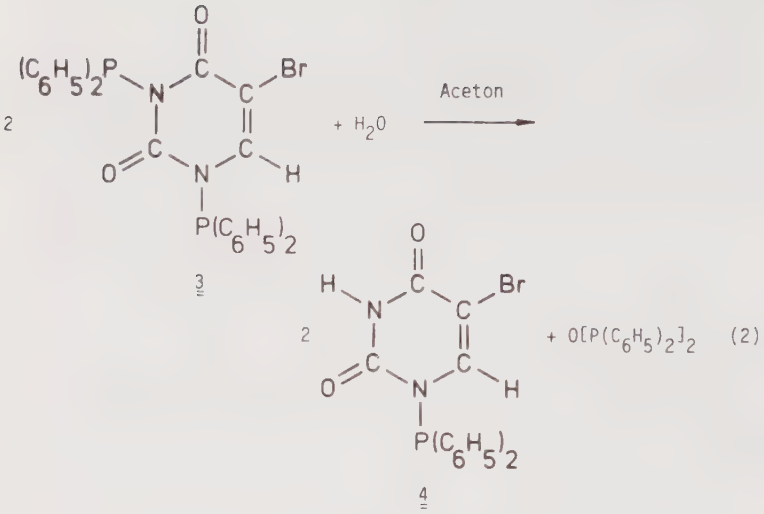
+ 2 $ClP(C_6H_5)_2$ + 2 $N(C_2H_5)_3$ —Benzol→



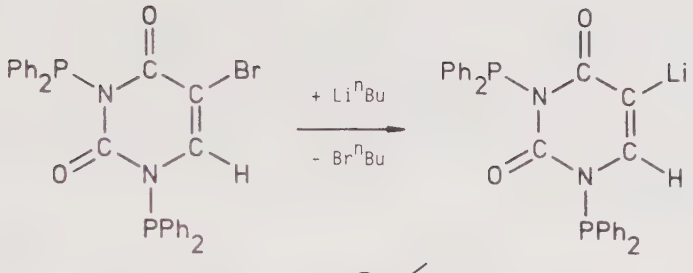
3

+ 2 $[HN(C_2H_5)_3]Cl$ (1)

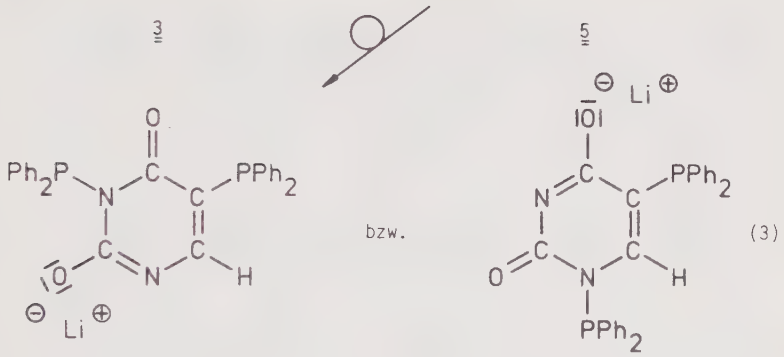
Aus 3 wird durch gezielte Hydrolyse mit wasserhaltigem Aceton gemäß Gl. (2) das 5-Brom-1-diphenylphosphin-uracil (4) dargestellt.



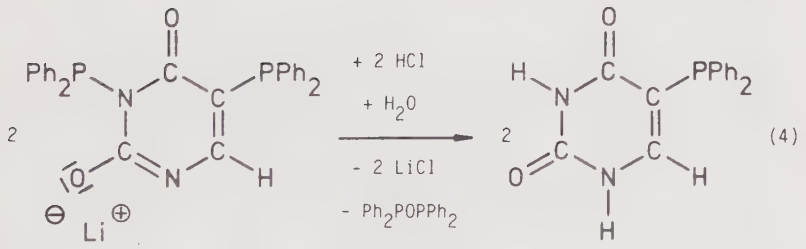
4 ist auch nach Gl. (1) zugänglich, wenn die Komponenten im Molverhältnis 1 : 1 : 1 eingesetzt werden. 3 reagiert mit n-Butyllithium in einer kombinierten Umlagerungs-, Eliminierungs- und anschließender Hydrolysereaktion über die nicht weiter charakterisierten Zwischenstufen 5 und 6 (das auch in der Form 6a vorliegen kann) [Gl. (3)] zum 5-Diphenylphosphin-uracil (7a) [Gl. (4)]. 7a fällt nach Umkristallisation aus Ethanol als Ethanol-Addukt 7b (7a•C_2H_5OH) an. Erhitzen von 7a in DMSO mit D_2O führt zu 1,3-Dideutero-5-diphenylphosphin-uracil (7c).



3 5



6 6a (3)

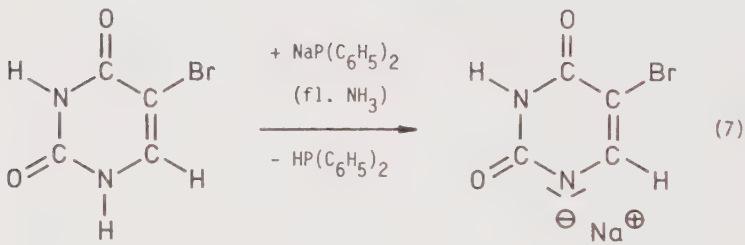


6 7a (4)

Um einfacher zu 7a zu gelangen, wurde die direkte Umsetzung von 2 mit Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak untersucht. Setzt man das entsprechend Gl. (5) zugängliche Natriumdiphenylphosphid, nach Neutralisation des Natriumamids mit Ammoniumbromid [Gl. (6)], mit 2 um, so erhält man nicht NaBr und 7a sondern gemäß Gl. (7) Natrium-5-brom-uracilat (9a).

$$P(C_6H_5)_3 + 2\,Na + NH_3 \xrightarrow{fl.\ NH_3} NaP(C_6H_5)_2 + NaNH_2 + C_6H_6 \quad (5)$$

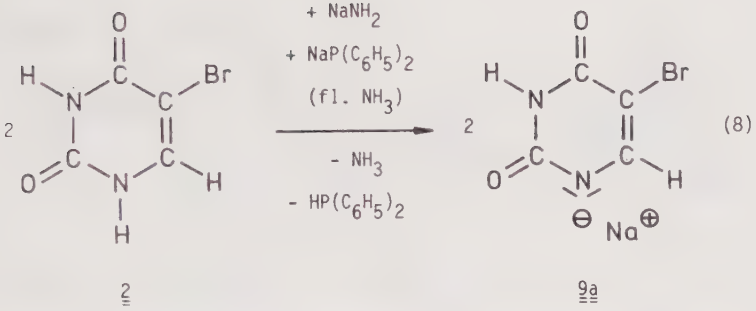
$$NaNH_2 + NH_4Br \xrightarrow{fl.\ NH_3} NaBr + 2\,NH_3 \quad (6)$$



(7)

2 9a

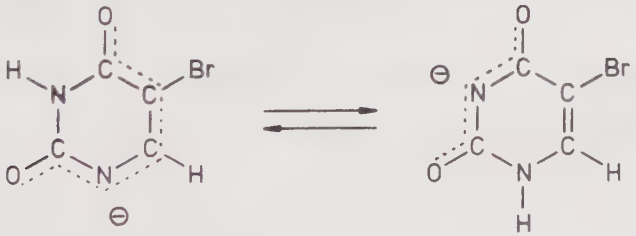
Beim Aufarbeiten mit Wasser bildet 9a das H_2O-Addukt 9b (9a·H_2O) und mit D_2O das Natrium-5-brom-3-deutero-uracilat-Deuteriumoxid (1/1) (9c). Da das Kristallwasser aus 9b nicht mehr vollständig entfernt werden kann, wird wasserfreies 9a besser durch Umsetzung von 2 mit dem gemäß Gl. (5) dargestellten Gemisch aus Natriumdiphenylphosphid und Natriumamid dargestellt [Gl. (8)].



(8)

2 2 9a

9a reagiert mit Chlordiphenylphosphin unter NaCl-Bildung zu dem auch nach Gl. (1) (Molverhältnis 1 : 1 : 1) und Gl. (2) erhältlichen 4. Die Anionen von 9a - c liegen im Festzustand und in etwa 1 M DMSO- bzw. D_6-DMSO-Lösungen als Dimere des Anions I vor. Das gemäß Gl. (9) mögliche N(1)H-Tautomere II wird nur in stark verdünnten Lösungen (10^{-4} mol/l) beobachtet.

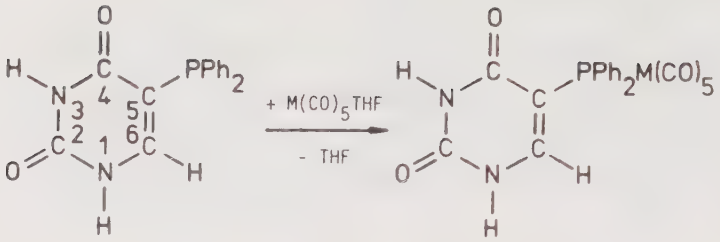


(9)

I 9a II

Aus den Reaktionen von 2 mit Natriumdiphenylphosphid konnte in keinem Falle 7a auf direktem Wege erhalten werden; auch dann nicht, wenn analog Gl. (7) 2 : $NaP(C_6H_5)_2$ im Molverhältnis 1 : 3 eingesetzt wurden.

Anschließend wurde das komplexchemische Verhalten von 7a untersucht. Umsetzungen von 7a mit $M(CO)_5THF$ (M = Cr, Mo, W) liefern die Metallpentacarbonylkomplexe 12a - c [Gl. (10)]. Als Donoratom fungiert dabei in jedem Fall der Phosphor.

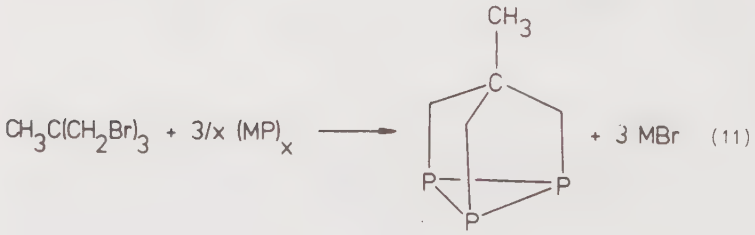


7a

	12a	12b	12c
M	Cr	Mo	W
		•0.5 THF	

2. Beiträge zur Chemie phosphororganischer Käfigverbindungen mit Nortricyclan-, Noradamantan- und Adamantan-Strukturen

Die Reaktion von Alkalimetallegierungen (M = Na, K) und weißem Phosphor [über $(MP)_x$] mit 1,3-Dibrom-2-brommethyl-2-methyl-propan führt zu dem P_3-Nortricyclan 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]-heptan (13c) [Gl. (11)].



13c

Die Struktur von 13c konnte in jüngster Zeit durch Röntgenstruktur-

analyse bestätigt werden [77].

Setzt man 13c mit $M(CO)_5THF$ (M = Cr, Mo, W) in den Molverhältnissen 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 um, so können nur für M = Cr, W die Metallpentacarbonylderivate 14a,b - 16a,b in Reinsubstanz isoliert werden [Gl. (12)].

$$CH_3C(CH_2P)_3 + n\ M(CO)_5THF \longrightarrow CH_3C(CH_2P)_3[M(CO)_5]_n + n\ THF \quad (12)$$

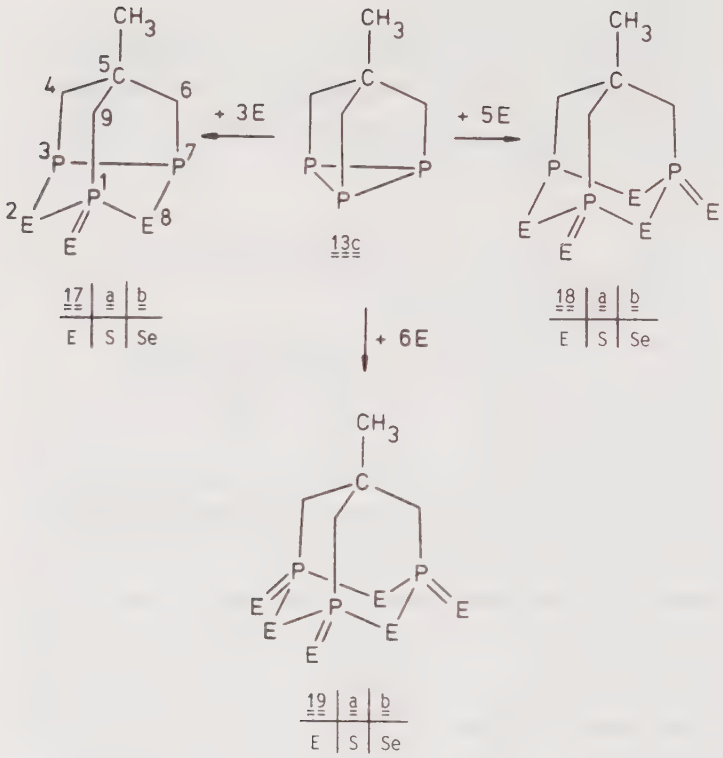
13c

M	n = 1	n = 2	n = 3
Cr	14a	15a	16a
W	14b	15b	16b

Für M = Mo entstehen bei allen Molverhältnissen Gemische, die auch $Mo(CO)_4$-Komplexe enthalten.

Bringt man 13c mit Schwefel oder Selen zur Reaktion, so erhält man in Abhängigkeit von den Molverhältnissen (1 : 3, 1 : 5, 1 : 6) gemäß Formelschema (13) Thio-dithiatriphospha-noradamantan (17a), Seleno-diselenatriphospha-noradamantan (17b), Dithio-trithiatriphospha-adamantan (18a), Diseleno-triselenatriphospha-adamantan (18b), Trithio-trithiatriphospha-adamantan (19a) und Triseleno-triselenatriphospha-adamantan (19b). Letzteres entsteht bei der (1 : 6)-Reaktion allerdings nur in $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spektrometrisch nachweisbaren Mengen; Hauptprodukt dieser Umsetzung ist 18b.

Bei Umsetzungen von 13c mit Schwefel oder Selen im Molverhältnis 1 : 4 wurden vorwiegend Gemische aus 17a,b und 18a,b erhalten.



Formelschema (13).

Die Struktur des Heteronoradamantans 17a konnte in allerjüngster Zeit auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [94].

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] F. Binnig in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, S. 619, Verlag Chemie, Weinheim - Deerfield Beach, Florida - Basel 1980.

[2] H. Griengl, M. Bodenteich, W. Hayden, E. Wanek, W. Streicher, P. Stütz, H. Bachmayer, J. Ghazzouli und B. Rosenwirth, J. Med. Chem. 28, 1679 (1985) und die dort zit. Lit.

[3] R. C. Fort, Adamantane, The Chemistry of Diamond Molecules, S. 327, Marcel Dekker Inc., New York 1966 und die dort zit. Lit.

[4] P. J. Chenier, J. R. McClure und D. J. Golembeski, J. Org. Chem. 43, 4306 (1978).

[5] H. W. Presber, C. Schroeder, B. Hegenscheid, H. Heider, J. Reefschlager und H. A. Rosenthal, Acta Virol. 28, 501 (1984).

[6] J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch. 34b, 975 (1979).

[7] G. Kuschinsky und H. Lüllmann, Kurzes Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie, 10. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart - New York 1984.

[8] C. Heidelberger, N. K. Chaudhuri, P. Danneberg, D. Mooren, L. Griesbach, R. Duschinsky, R. J. Schnitzer, E. Pleven und J. Scheiner, Nature 179, 663 (1957).

[9] H. C. J. Ottenheijm, R. M. J. Liskamp, S. P. J. M. van Nispen, H. A. Boots und M. W. Tijhuis, J. Org. Chem. 1981, 3273.

[10] E. Biala, A. S. Jones und R. T. Walker, Tetrahedron 36, 155 (1980).

[11] K. Hirota, M. Suematsu, Y. Kuwabara, T. Asao und S. Senda, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 623.

[12] D. E. Bergstrom und M. K. Ogawa, J. Am. Chem. Soc. 100, 8106 (1978).

[13] C. J. Lock, H. J. Peresie, B. Rosenberg und G. Turner, J. Am. Chem. Soc. 100, 3371 (1978).

[14] R. Pfab, P. Jandik und B. Lippert, Inorg. Chim. Acta 66, 193 (1982).

[15] R. Faggiani, B. Lippert und C. J. L. Lock, Inorg. Chem. 19, 295 (1980).

[16] J. Ellermann und A. A. M. Demuth, Z. Naturforsch. 38b, 1165 (1983).

[17] I. Arai und G. D. Daves, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 69.

[18] F. Freeman, C. O. Fuselier, C. R. Armstead, C. E. Dalton, P. A. Davidson, E. M. Karchefski, D. E. Krockman, M. N. Johnson und N. K. Jones, J. Am. Chem. Soc. 103, 1154 (1981) und die dort zit. Lit.

[19] H. Susi und J. S. Ard, Spectrochim. Acta 27 A, 1549 (1971).

[20] H. Susi und J. S. Ard, Spectrochim. Acta 30 A, 1843 (1974).

[21] N. A. Smorygo und B. A. Ivin, Khim. Geterosikl. Soedin. 1975, 105; Chemistry of heterocyclic compounds 1975, 92.

[22] B. Lippert, Inorg. Chem. 20, 4326 (1981) und die dort zit. Lit.

[23] D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. (London) 1956, 1350.

[24] J. Ellermann und L. Mader, Spectrochim. Acta 37 A, 449 (1981).

[25] J. Ellermann, M. Lietz und K. Geibel, Z. Anorg. Allg. Chem. 492, 122 (1982).

[26] R. E. Stewart und L. H. Jensen, Acta Crystallogr. 23, 1102 (1967).

[27] H. Siebert, Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. VII, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 42, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1966.

[28] W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. (London) 1962, 1490.

[29] J. Ellermann und A. A. M. Demuth, Z. Naturforsch. 38b, 1568 (1983).

[30] I. Wempen und J. J. Fox, J. Am. Chem. Soc. 86, 2474 (1964) und die dort zit. Lit.

[31] E. R. Garret, H. J. Nestler und A. Somodi, J. Org. Chem. 33, 3460 (1968).

[32] K. Issleib und R. Kümmel, J. Organomet. Chem. 3, 84 (1965).

[33] G. W. Luther und G. Beyerle, Inorg. Synth. XVII, 186 (1977).

[34] H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 96, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

[35] B. Lippert, J. Raman Spectroscopy 8, 274 (1979) und die dort zit. Lit.

[36] K. L. Wierzchowski, E. Litonska und D. Shugar, J. Am. Chem. Soc. 87, 4621 (1965).

[37] S. Pinchas und I. Laulicht, Infrared Spectra of Labelled Compounds, S. 44; 151, Academic Press, London - New York 1971.

[38] W. Saenger, Nachr. Chem. Techn. Lab. 30, 8 (1982).

[39] J. Gaultier und Ch. Hauw, Acta Crystallogr. 25 B, 546 (1969).

[40] B. M. Craven und J. Mascarenhas, Acta Crystallogr. 17, 407 (1964).

[41] B. M. Craven und W. J. Takei, Acta Crystallogr. 17, 415 (1964).

[42] S. K. Sikka und R. Chidambaram, Acta Crystallogr. 23, 107 (1967).

[43] Ch. J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, Ed. III, S. 481, E, Aldrich Chemical Company 1981.

[44] J. Ellermann und A. A. M. Demuth, J. Organomet. Chem., im Druck.

[45] J. Ellermann und A. A. M. Demuth, Monatsh. Chem., im Druck.

[46] M. Baudler, F. Salzer und J. Hahn, Z. Naturforsch. 37b, 1529 (1982), und die dort zit. Lit.

[47] D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 98, Edward Arnold Publishers, London 1967.

[48] M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski, Spectrochim. Acta 26 A, 1217 (1970).

[49] J. Ellermann und A. Veit, Angew. Chem. 94, 377 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 375 (1982); Röntgenstrukturanalyse: J. Ellermann, E. Köck und H. Burzlaff, Acta Crystallogr. 41 C, 1437 (1985).

[50] G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner und J. Ellermann, Angew. Chem. 90, 133 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 135 (1978), und die dort zit. Lit.

[51] J. Ellermann und H. Schössner, J. Organomet. Chem. 118, C69 (1976).

[52] J. Ellermann, H. A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch. 33b, 1386 (1978).

[53] J. Ellermann, H. A. Lindner und H. Gäbelein, J. Organomet. Chem. 172, 39 (1979).

[54] J. Ellermann und M. Lietz, J. Organomet. Chem. 213, C4 (1981).

[55] J. Ellermann und L. Mader, Z. Anorg. Allg. Chem. 485, 36 (1982).

[56] J. Ellermann, K. Hagen und H. L. Krauss, Z. Anorg. Allg. Chem. 487, 130 (1982).

[57] J. Ellermann und A. Veit, J. Organomet. Chem. 290, 307 (1985).

[58] J. Ellermann und H. Schössner, Angew. Chem. 86, 646 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 601 (1974).

[59] G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner und J. Ellermann, Angew. Chem. 90, 133 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 135 (1978), und die dort zit. Lit.

[60] J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch. 35b, 1514 (1980); 37b, 73 (1982).

[61] G. Thiele, H. W. Rotter, M. Lietz und J. Ellermann, Z. Naturforsch. 39b, 1344 (1984).

[62] J. Ellermann und A. Veit, Z. Naturforsch. 40b, 948 (1985).

[63] G. Fritz, R. Uhlmann, K. D. Hoppe, W. Hönle und H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 491, 83 (1982).

[64] G. Fritz, J. Härer und K. H. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. 487, 44 (1982).

[65] G. Fritz, Comm. Inorg. Chem. 1, 353 (1982); H. G. v. Schnering und A. Simon, Abh. Rhein.-Westf. Akad. Wiss. N 325, 26 (1984), und die dort zit. Lit.

[66] J. Ellermann und K. M. Wojak, unveröffentlicht; K. M. Wojak, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.

[67] J. Ellermann und A. A. M. Demuth, Angew. Chem. 96, 785 (1984); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 805 (1984).

[68] G. Fritz und W. Hölderich, Naturwissenschaften 62, 573 (1975).

[69] G. Becker und W. Hölderich, Chem. Ber. 108, 2484 (1975).

[70] J. E. Ellis und E. A. Flom, J. Organomet. Chem. 99, 263 (1975).

[71] G. Fritz und R. Uhlmann R., Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 168 (1978).

[72] H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., S. 148, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.

[73] R. Gleiter, H. Köppel, P. Hofmann, H. R. Schmidt und J. Ellermann, Inorg. Chem. 24, 4020 (1985).

[74] J. Hildbrand und G. Kaufmann, Spektrochim. Acta Part A26, 1407 (1970).

[75] G. A. Ozin, J. Chem. Soc. A 1970, 2307.

[76] H. Gäbelein und J. Ellermann, J. Organomet. Chem. 156, 389 (1978).

[77] H. Zimmermann, M. Gomm, E. Köck und J. Ellermann, Acta Crystallogr. C, im Druck.

[78] J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch. 35b, 1514 (1980).

[79] J. Ellermann und L. Brehm, Chem. Ber. 117, 2675 (1984).

[80] R. Blachnik und A. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 457, 91 (1979), und die dort zit. Lit.

[81] E. Keulen und A. Vos, Acta Crystallogr. 12, 323 (1959).

[82] V. A. Maroni und R. v. Schablaske, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3182 (1971).

[83] Y. Monteil und H. Vincent, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 181 (1975).

[84] G. J. Penney und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. A 1971, 245.

[85] J. Ellermann, A. A. M. Demuth und W. Bauer, Z. Naturforsch., zur Veröffentlichung eingereicht.

[86] H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., S. 43, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.

[87] I. J. Colquhoun, H. Ch. E. McFarlane, W. McFarlane, J. A. Nash, R. Keat, D. S. Rycroft und D. G. Thompson, Org. Magnetic Resonance 12, 473 (1979).

[88] J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967), und die dort zit. Lit.

[89] W. Bues, M. Somer und W. Brockner, Z. Naturforsch. 35b, 1063 (1980), und die dort zit. Lit.

[90] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente, S. 152 und 167, Thieme Verlag, Stuttgart - New York 1981.

[91] H. Stetter und W. Böckmann, Chem. Ber. 84, 836 (1951).

[92] S. E. Salmon, Cloning of human tumor stem cells, S. 331, A. Liss, New York 1980.

[93] Dieser Wert ergibt sich, wenn alle D- als H-Atome gerechnet werden. Dies ist notwendig, da mit der verwendeten Meßmethode nicht zwischen D- und H-Atomen unterschieden werden kann.

[94] J. Ellermann, E. Köck, H. Zimmermann und M. Gomm, Publikation in Vorbereitung.

Lebenslauf

Name:	Alfons Andreas Maria Demuth
Geburtsdaten:	29. August 1956, Bamberg
Konfession:	röm.-kath.
Eltern:	Nikolaus Demuth, Gärtner
	Margarete Demuth, geb. Schumm, Hausfrau
Familienstand:	verh. seit 25.08.1983 mit Irmgard Demuth, geb. Schmidt
	1 Tochter
Schulbildung:	1962 - 1966 Luitpoldschule, Bamberg
	1966 - 1975 Franz-Ludwig-Gymnasium, Bamberg
	21.06.1975 Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife
Wehrdienst:	01.07.1975 - 30.09.1976 Dillingen/Donau
Studium:	01.10.1976 - 06.09.1982 Studium der Chemie an der
	Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
	März 1979 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
	Juli 1981 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
	Sept. 1981 - Sept. 1982 Diplomarbeit:
	"Substitutionsreaktionen mit der Diphenylphosphin-
	Gruppe am Uracil-System"
Tätigkeiten:	06.09.1982 - 15.01.1984 Wiss. Hilfskraft
	01.03.1983 - 15.01.1984 Wiss. Mitarbeiter, DFG
	16.01.1984 - 05.09.1985 Wiss. Mitarbeiter

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel.09131/22990